

**Verhalten von Schwermetallen bei hydrologischen
Extremsituationen in der Elbe**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplomchemikerin Martina Baborowski

geboren am 04.11.1952 in Döbeln

Gutachter:

1. Prof. Dr. rer. nat. habil. Jürgen W. Einax, Jena
2. Prof. Dr. rer. nat. habil. Georg Büchel, Jena

Tag der öffentlichen Verteidigung: 01.10.2014

Für

meine Eltern & meine Tochter

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit werden Ergebnisse von an der Messstelle Magdeburg zwischen 1995 und 2006 durchgeführten Untersuchungen zum Transport von Schwermetallen bei Extremereignissen der Elbe zusammengeführt und unter Einbeziehung eigener veröffentlichter Daten bewertet. Im Folgenden wird vereinfachend der Begriff Metalle verwendet.

Neben den für das Sedimentmanagement der Elbe relevanten Metallen wurden weitere Parameter mit Indikatorfunktion im Hinblick auf Quellen, Transport und Verbleib der Metalle im Einzugsgebiet analysiert. Erstmals wurden dabei Messungen der Partikelgröße suspendierter Stoffe in die Untersuchungen einbezogen und eine Abschätzung des transportierten kolloidalen Anteils der Metalle innerhalb der gelösten Fraktion vorgenommen.

Die Messstrategie wurde so konzipiert, dass Hochwässer unterschiedlicher hydrologischer Vorgeschichte bezüglich ihrer Wassergüte verglichen werden können. Das setzt die vollständige Erfassung der am Beginn eines Hochwassers einsetzenden Sedimenterosion oberhalb der Messstelle voraus. Daher wurde der für die Messstelle spezifische Erosionsschwellwert des Durchflusses als Startpunkt der Probennahme gewählt. Die Zweckmäßigkeit dieser Strategie wurde durch eine Clusteranalyse der Probennahmetage bestätigt.

Unter Nutzung deskriptiver und multivariater statistischer Methoden konnte für das Hochwasser 2006 nachgewiesen werden, dass jede Hochwasserwelle eine innere Struktur der Wassergüte aufweist. Als vier wesentliche strukturbildende Faktoren wurden für die Mittel Elbe „Verdünnung“, „Erosion“ sowie Einträge aus den Nebenflüssen Mulde und Saale identifiziert. Für die Zugehörigkeit der Variablen zu einer der identifizierten Strukturen waren die Quellen des Eintrags der Metalle von größerer Bedeutung als Unterschiede im Verteilungsverhältnis gelöst/kolloidal/partikulär innerhalb der Gesamtfraktion.

Am Beispiel der Hochwässer 1995, 2002, 2005 und 2006 wurde nachgewiesen, dass aus dem Zeitpunkt des Auftretens und der Höhe der bei Hochwasser gemessenen Maximalwerte der Metalle Rückschlüsse auf die Beschaffenheitsentwicklung in der Mittleren Elbe gezogen werden können. Aus den Ergebnissen der Wasseruntersuchungen bei Hochwasser abgeleitete Hypothesen wurden durch Vergleichsuntersuchungen an Sedimentkernen eines 1,4 km unterhalb der Messstelle gelegenen Bühnenfeldes bei Niedrigwasser 2006 bestätigt. Die Ergebnisse belegen den Zusammenhang zwischen bei Hochwasser erodierbaren, kontaminierten Sedimenten und während des Ereignisses auftretenden Maximalkonzentrationen der Metalle im Wasser.

Inhaltsverzeichnis

<i>Kurzzusammenfassung</i>	I
<i>Abkürzungsverzeichnis</i>	V
<i>Abbildungsverzeichnis</i>	XII
<i>Tabellenverzeichnis</i>	XVI
1 Einleitung	1
1.1 Entwicklung der Gewässerbelastungen der großen Flüsse	1
1.2 Problem- und Zielstellung	3
1.3 Herangehensweise zur Überprüfung der Hypothese	5
2 Grundlagen	6
2.1 Schwebstofftransport	6
2.1.1 Nomenklatur des Feststofftransports	6
2.1.2 Schwebstofftransport bei hydrologischen Extremen	7
2.1.3 Sedimentation von Schwebstoffen	8
2.1.4 Erosion von Sedimenten	9
2.2 Schwermetalltransport	11
2.2.1 Nomenklatur der Schwermetalle	11
2.2.2 Gewässerrelevante Metallfraktionen	11
2.2.3 Verteilungsverhalten und Transport im Gewässer	14
3 Untersuchungsgebiet	16
3.1 Das Einzugsgebiet der Elbe	16
3.1.1 Hydrologie	16
3.1.2 Morphologie	17
3.1.3 Belastungsentwicklung	18
3.2 Messstelle Magdeburg	22
3.2.1 Hydrologie	23
3.2.2 Morphologie	25
3.2.3 Belastungssituation	26
4 Material und Methoden	28
4.1 Probennahmestrategie	28

4.1.1	Wasseruntersuchungen	29
4.1.2	Sedimentuntersuchungen	30
4.1.3	Auswahl der Messgrößen	31
4.2	Methodik	33
4.2.1	Wasseruntersuchungen	33
4.2.2	Sedimentuntersuchungen	34
4.3	Chemometrische Aus- und Bewertung	36
4.3.1	Wasseruntersuchungen	36
4.3.2	Sedimentuntersuchungen	46
5	Unsicherheiten	52
5.1	Unsicherheiten bei der Analyse von Gewässerproben	52
5.2	Unsicherheit der analytischen Bestimmung von Metallen	55
5.3	Unsicherheit der Bewertung des Stofftransports	59
6	Ergebnisse und Diskussion	63
6.1	Hochwasser 2006	63
6.1.1	Innere Struktur der Hochwasserwelle	63
6.1.2	Verteilungsverhalten	66
6.1.3	Chemometrische Überprüfung der aufgestellten Hypothesen	71
6.2	Hochwasser als Indikator der Belastungsentwicklung	79
6.3	Sedimente und Gewässergüte	90
7	Schlussfolgerungen	97
8	Zusammenfassung	100
9	Referenzen	107
10	Anlagen	A
10.1	Übersicht über untersuchte Parameter und verwendete Bestimmungsmethoden der Wasserprobennahme nach [103] (Kapitel 4.2.1.1)	A
10.2	Ergebnisse der Überprüfung des Datensatzes auf Normalverteilung nach KOLMOGOROV-SMIRNOV und SHAPIRO-WILK	B
10.3	Statistische Kenngrößen einer Serienuntersuchung von Elbewasser (n = 10, Proben unmittelbar nacheinander entnommen und analysiert)	C
10.4	Analysenergebnisse der Hochwasserprobennahme 2006, Messstelle Magdeburg, Strom-km 318,1; linkes Ufer der Elbe	D

10.5 Verteilungsverhalten gelöst/kolloidal/partikulär weiterer Metalle in der Reihenfolge der Anordnung nach Tab. 6-1 (Für Fraktionen mit überwiegendem Anteil der Ergebnisse unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden keine Box-Plots erstellt)	H
10.6 Entwicklung der Konzentration weiterer Metalle in der Reihenfolge der Anordnung nach Tab. 6-1.	K
<i>Danksagung</i>	O
<i>Selbständigkeitserklärung</i>	Q

Abkürzungsverzeichnis

Länder, Behörden, Einrichtungen, Firmen, Verbünde, Richtlinien

Abkürzung	Bedeutung
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
EG	Europäische Gemeinschaft
FGG Elbe	Flussgebietsgemeinschaft Elbe
IKSE	Internationale Kommission zum Schutz der Elbe
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
ST	Land Sachsen Anhalt
UFZ	Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie

Wissenschaftlich-technische Abkürzungen und Begriffe

Abkürzung	Einheit	Bedeutung
DDPR		Depth Depending Pattern Recognition; Methode zur Visualisierung von Mustern der Metallbelastung in Tiefenprofilen von Sedimenten
EDXRF		Energiedisperse Röntgenfluoreszenzanalyse
EPS		Extrazelluläre polymere Substanz
FFF		Feld-Fluss-Fraktionierung
FA		Faktorenanalyse
GR	mg/L	Glührückstand
GV	mg/L	Glühverlust
HQ	m ³ /s	Höchster Hochwasserdurchfluss
HS		Huminstoffe
ICP-MS		Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES		Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
MA	µm	Mikroaggregate; Sammelbegriff für fragile, amorphe mikroskopisch sichtbare Aggregate unterschiedlicher Form und Größe im Bereich 500 – 1200 µm
MATLAB		MATrix LABoratory , Programmiersprache, kommerzielle Software für numerische Berechnungen mithilfe von Matrizen
min		Minimum
max		Maximum
MHQ	m ³ /s	Mittlerer höchster Durchfluss
MNQ	m ³ /s	Mittlerer niedrigster Durchfluss
MQ	m ³ /s	Mittlerer Durchfluss

NOM		Natürliches organisches Material (englisch: natural organic matter)
NQ	m^3/s	Niedrigster Niedrigwasserdurchfluss
Q	m^3/s	Durchfluss
Q_s	m^3/s	Schwellwert des Durchflusses, bei dem Erosion von Sedimenten einsetzt
SPM	mg/L	Suspendierte partikuläre Stoffe (suspended particulate matter)
STATISTICA		Statistik-Software
Telemac-2D		Zweidimensionales Modell zur Modellierung der Hydrodynamik und des Sedimenttransportes
TR	mg/L	Trockenrückstand

Chemische Substanzen und Substanzklassen

Abkürzung	Bedeutung
DDX	Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und seine Metaboliten
Dioxine	Heterocyclische Verbindungen
Furane	Sauerstoffheterocyclische Verbindungen
Haloether	Mehrfach halogenierte Verbindungen mit einer Etherbrücke, Inhalationsnarkotika
HCB	Hexachlorbenzol, Pflanzenschutzmittel
HCH	Hexachloreyclohexan, Insektizid
Organozinn- Verbindungen	Metallorganische Verbindungen mit einer oder mehreren Zinn-Kohlenstoffverbindungen
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
TBT	Tributylzinn

Formelzeichen

Abkürzung	Einheit	Bedeutung
A		Faktorwertematrix
a_i		Gewichtsvektor der Teststatistik W
D		Distanzmatrix
D		Teststatistik im KOLMOGOROV-SMIRNOV-Test
$\mathbf{D}_{ne}(t)$		Abstandsmatrix normierter Metallgehalte (im DDPR)
$\ \mathbf{D}_{ne}(t)\ $		Norm der Matrix $\mathbf{D}_{ne}(t)$, die dem Raum der Matrix eine nichtnegative reelle Zahl zuordnet
$\ \mathbf{D}_{ne}(t)\ _{max}$		Maximumsnorm, maximaler Betrag eines Elementes der Matrix
d	μm	Durchmesser
d		Abstandsmaß (in der Clusteranalyse)
e		Bezeichnung für Metalle (im DDPR)
F		Faktorladungsmatrix
$F^0(x)$		Theoretische Verteilung einer Zufallsvariablen X
$F_n(x)$		Empirische Verteilung einer Zufallsvariablen X
H_0		Nullhypothese
H_1		Der Nullhypothese gegenübergestellte Alternativhypothese
h_i^2		Kommunalität
i		Anzahl der Werte einer Grundgesamtheit
$\mathbf{K}_e(t)$		Matrix der der Metallgehalte von Sedimentkernen einer bestimmten Tiefe
$\mathbf{K}_{ne}(t)$		Matrix normierter Metallgehalte in Sedimentkernen einer bestimmten Tiefe
k		Durch Faktoranalyse neu gebildete Faktoren

L		Liter, Volumenmaß
m		Merkmale eines Datensatzes
N		Aus Norm der Matrix $\mathbf{D}_{ne}(t)$ gebildete neue Matrix (im DDPR)
n		Objekte eines Datensatzes
$n!$		Fakultät; Funktion, die einer natürlichen Zahl das Produkt aller natürlichen Zahlen kleiner und gleich dieser Zahl zuordnet
ne		Auf den Maximalwert eines Metalles e normierte Gehalte im Tiefenprofil eines Sedimentes
p		Perzentil, Form der Darstellung des Wertebereiches einer Verteilung
p -Wert		Maß für die Glaubwürdigkeit der Nullhypothese
Q		Restmatrix (in der Faktorenanalyse)
Q	m^3/s	Durchfluss (in der Hydrologie)
Q_s	m^3/s	Erosionsschwellwert des Durchflusses für die beginnende Erosion von Bühnenfeldsedimenten
SC		Matrix der Ähnlichkeitskoeffizienten (im DDPR)
s		Standardabweichung
sc		Ähnlichkeitskoeffizient
σ		Standardabweichung einer Normalverteilung
t		Tiefenstufe
v		Variationskoeffizient
v_s	m/s	Sinkgeschwindigkeit
W	cm	Wasserstand
W		Teststatistik im SHAPIRO-WILK-Test
W_a		Kritischer Wert der Teststatistik W
v		Variationskoeffizient

\mathbf{X}		Bezeichnung einer Matrix
X		Zufallsvariable
X_i		Vektor der Zufallsvariablen der Teststatistik W
$X_{(i)}$		Vektor der in eine Rangfolge gebrachten Zufallsvariablen der Teststatistik W
\tilde{x}		Median einer Grundgesamtheit, Maß für die zentrale Tendenz einer Stichprobe
\bar{x}		Mittelwert einer Grundgesamtheit
x_{max}		Maximum einer Grundgesamtheit
x_{min}		Minimum einer Grundgesamtheit
x_p		Zahl für die Angabe der Lage des Perzentils innerhalb einer Verteilung
x_1, \dots, x_n		gegebene Zahlen einer Grundgesamtheit
\mathbf{Y}		Matrix der Messwerte (in der Faktorenanalyse)
$\mathbf{Z}_{ne}(t)$		Matrix zur Visualisierung von Mustern auf der Basis von 2D-Isolienien (im DDPR)
$\mathbf{Z}_{Ref\ ne}(t)$		Referenzmatrix (im DDPR)
Π		Zahl der Anordnungsmöglichkeiten von Elementen einer Matrix
$\tau_{krit, E}$	Pa	Kritische Erosionsschubspannung

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1	Einzugsgebiet der Elbe mit Angabe der Herkunft der Schadstoffe nach Teileinzugsgebieten, nach [18]	3
Abb. 2-1	Generalisierte Abbildung des Schwebstofftransports mit Darstellung der Wechselwirkungen zwischen suspendierten partikulären Stoffen und Sedimenten bei hydrologischen Extremsituationen (bei Vernachlässigung von atmosphärischer Deposition und Grundwassereinfluss)	7
Abb. 2-2	Größenbereich von Kolloiden und Partikeln in Wasser, Böden und Sedimenten, nach [54], (NOM: natürliches organisches Material, HS: Huminstoffe)	12
Abb. 2-3	Einsatzbereich häufig verwendeter Trenntechniken, nach [54], (FFF: Feld-Fluss-Fraktionierung)	13
Abb. 3-1	Reduktion der punktförmigen und diffusen Metallemissionen in die Oberflächengewässer Deutschlands zwischen 1983 und 2005, aus [4]	19
Abb. 3-2	Relative Bedeutung der Eintragspfade an den jeweiligen Metallemissionen in die Elbe für den Bilanzzeitraum 2003 – 2005, zusammengefasst aus [4]	20
Abb. 3-3	Einzugsgebiet der Elbe mit Lage der Probennahmestelle Magdeburg, verändert nach [29]	22
Abb. 3-4	Durchfluss (Q) am Pegel Magdeburg Strombrücke (km 326,67) zwischen 2001 und 2008 (Tagesmittelwerte), Datenquelle: Wasser- und Schifffahrtsverwaltung des Bundes (WSV), bereitgestellt durch die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG)	24
Abb. 3-5	Luftbild des Umflutkanals bei geschlossenem und geöffnetem Pretziener Wehr, linkes Bild: bei $Q = 301 \text{ m}^3/\text{s}$ (Pegel Magdeburg) am 09.06.2000, rechtes Bild: bei $Q = 3\,910 \text{ m}^3/\text{s}$ (Pegel Magdeburg) am 20.08.2002, aus [27]	25
Abb. 3-6	Typische Struktur eines Bühnenfeldes (a) generalisiert und (b) als Luftbild (Google Earth). Die Hauptsedimentationsbereiche von Feinpartikeln sind durch Ellipsen markiert bzw. in (c) visualisiert (Telemac-2D, unveröffentlichte Daten von Büttner, UFZ), nach [34]	26
Abb. 4-1	Tagesmittelwerte des Durchflusses (Q) nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes (Q_s) für Hochwasserereignisse zwischen 2002 und 2008, Pegel Magdeburg Strombrücke (km 326,67)	29
Abb. 4-2	Bühnenfeld der Elbe bei Strom-km 319,5 links mit Lage der Hauptsedimentationszone für Feinsedimente und Lage der Probennahmestellen, modifiziert nach [93], zunehmende Farbintensität entspricht zunehmender Ablagerung	30
Abb. 4-3	Generalisierter Box-Whisker-Plot mit Angabe der gewählten Verteilungseigenschaften	37
Abb. 4-4	Häufig verwendete Normalverteilungstests und ihnen zu Grunde liegende Konzepte, nach [110]	38
Abb. 4-5	Häufig verwendet Verfahren der Clusteranalyse, modifiziert nach [118]	42

Abb. 4-6	Methoden der Faktorenextraktion in STATISTICA [108]	45
Abb. 4-7	Generalisierte Darstellung der Herangehensweise zur Visualisierung der räumlichen Metallbelastung von Sedimentkernen eines Buhnenfeldes bei Anwendung der DDPR-Methode	47
Abb. 5-1	Relative Standardabweichung von Messgrößen bei Elbe-km 318,1 am linken Ufer entnommener Proben (n = 10, Probennahme vom 02.02.2005)	57
Abb. 5-2	Chloridionenkonzentration (Cl ⁻) vs. Durchfluss (Q) im Jahresverlauf 2003 bei Elbe-km 318,1 (PN UFZ: zeitlich verdichtetes Sondermessprogramm des UFZ, PN IKSE: innerhalb der FGG abgestimmtes monatliches Probennahmeintervall)	60
Abb. 5-3	Bleigesamtkonzentrationen (Pb ges) vs. Durchfluss (Q) im Jahresverlauf 2003 bei Elbe-km 318,1 (PN UFZ: zeitlich verdichtetes Sondermessprogramm des UFZ, PN IKSE: innerhalb der FGG abgestimmtes monatliches Probennahmeintervall)	60
Abb. 6-1	Änderung der auf den Maximalwert normierten Ergebnisse ausgewählter Messgrößen während des Frühjahrshochwassers 2006	63
Abb. 6-2	Änderung der auf den Maximalwert normierten Ergebnisse von Durchfluss (Q), Uran (U), Titan (Ti), Quecksilber (Hg) und Arsen (As) während des Frühjahrshochwassers 2006	66
Abb. 6-3	Änderung der Konzentrationen von Chlorophyll-a (Chl-a) sowie von gelöstem Arsen (As gelöst) während des Niedrigwassers der Elbe 2003	69
Abb. 6-4	Prozentualer Anteil der Teilfraktionen an der Gesamtkonzentration für U (links) und Box-Plots der U-Konzentrationen (rechts)	70
Abb. 6-5	Prozentualer Anteil der Teilfraktionen an der Gesamtkonzentration für Ti (links) und Box-Plots der Ti-Konzentrationen (rechts)	70
Abb. 6-6	Prozentualer Anteil der Teilfraktionen an der Gesamtkonzentration für Cu (links) und Box-Plots der Cu-Konzentrationen (rechts)	70
Abb. 6-7	Prozentualer Anteil der Teilfraktionen an der Gesamtkonzentration für As (links) und Box-Plots der As-Konzentrationen (rechts)	71
Abb. 6-8	Clusteranalyse der Probennahmetage, Frühjahrshochwasser 2006, Elbe-km 318,1 links	72
Abb. 6-9	Änderung der Konzentrationen von Trockenrückstand (TR), Glührückstand (GR) und Gesamtpartikelanzahl (N ges) in Abhängigkeit des Durchflusses (Q) während des Frühjahrshochwassers 2006; C1 und C2: Cluster der Probennahmetage aus Abb.6-8	73
Abb. 6-10	Clusteranalyse der Untersuchungsparameter, Frühjahrshochwasser 2006, Elbe-km 318,1 links	73
Abb. 6-11	Faktorenanalyse, Frühjahrshochwasser 2006 (n = 13), Elbe-km 318,1 links, zeitlicher Verlauf der Faktorwerte der Variablen	76
Abb. 6-12	Faktorenanalyse, Frühjahrshochwasser 2006, Elbe-km 318,1 links, Vergleich der Faktorladungen	76

Abb. 6-13	Änderung des Durchflusses (Q) ausgewählter Hochwässer nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von $800 \text{ m}^3/\text{s}$, Pegel Magdeburg, Elbe-km 326,67; aus [161]	79
Abb. 6-14	Änderung der Uran-Konzentration (U) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von $800 \text{ m}^3/\text{s}$ (1995: keine Daten vorhanden), aus [161]	80
Abb. 6-15	Änderung der Nickel-Konzentration (Ni) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von $800 \text{ m}^3/\text{s}$, aus [161]	81
Abb. 6-16	Änderung der Konzentration des Trockenrückstandes (TR) der abfiltrierbaren Stoffe bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von $800 \text{ m}^3/\text{s}$, aus [161]	82
Abb. 6-17	Änderung der Quecksilber-Konzentration (Hg) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von $800 \text{ m}^3/\text{s}$	84
Abb. 6-18	Änderung der Arsen-Konzentration (As) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von $800 \text{ m}^3/\text{s}$, aus [161]	85
Abb. 6-19	Räumliche Variabilität der As-Gehalte vs. kritische Erosionsschubspannung $\tau_{\text{krit, E}}$ in Sedimentkernen eines Bühnenfeldes, Elbe-km 319,5 links, nach [34]..	91
Abb. 6-20	Räumliche Variabilität der Hg-Gehalte vs. kritische Erosionsschubspannung $\tau_{\text{krit, E}}$ in Sedimentkernen eines Bühnenfeldes, Elbe- km 319,5 links, nach [34].	92
Abb. 6-21	Visualisierung der normierten Metallgehalte im Verlauf der Tiefe als 2D-Plots der Isolinien mit As als Referenzelement und Angabe der Ähnlichkeitkoeffizienten zwischen Referenzmetall und betrachtetem Metall, Legende: normalisierte Metallgehalte, nach [34]	93
Abb. 6-22	Bei Hochwasser zwischen 1995 und 2006 gemessene Maximalwerte partikulärer Metallkonzentrationen ^{*)} , Elbe-km 318,1 links, aus [34], ^{*)} für Hg wurden nur die Gesamtkonzentrationen bestimmt	95
Abb. 10-1	Prozentualer Anteil der Teilfraktionen an der Gesamtkonzentration für Ni (links) und Box-Plots der Ni-Konzentrationen (rechts)	H
Abb. 10-2	Prozentualer Anteil der Teilfraktionen an der Gesamtkonzentration für Zn (links) und Box-Plots der Zn-Konzentrationen (rechts), ^{*)} Anteil Fraktion $< 0,02 \text{ }\mu\text{m}$: $< 33 \text{ }\%$	H
Abb. 10-3	Prozentualer Anteil der Teilfraktionen an der Gesamtkonzentration für Mn (links) und Box-Plots der Mn-Konzentrationen (rechts)	I
Abb. 10-4	Prozentualer Anteil der Teilfraktionen an der Gesamtkonzentration für Pb (links) und Box-Plots der Pb-Konzentrationen (rechts), ^{*)} Anteil Fraktion $< 0,02 \text{ }\mu\text{m}$: $< 16,3 \text{ }\%$	I
Abb. 10-5	Prozentualer Anteil der Teilfraktionen an der Gesamtkonzentration für Al (links) und Box-Plots der Al-Konzentrationen (rechts), ^{*)} Anteil Fraktion $< 0,45 \text{ }\mu\text{m}$ bzw. $< 0,02 \text{ }\mu\text{m}$: $< 10,3 \text{ }\%$	I
Abb. 10-6	Prozentualer Anteil der Teilfraktionen an der Gesamtkonzentration für Cr (links) und Box-Plots der Cr-Konzentrationen (rechts)	J

Abb. 10-7	Prozentualer Anteil der Teilfraktionen an der Gesamtkonzentration für Fe (links) und Box-Plots der Fe-Konzentrationen (rechts), *)Anteil Fraktion < 0,02 μm : < 1,1 %.....	J
Abb. 10-8	Änderung der Aluminium-Konzentration (Al) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von 800 m^3/s	K
Abb. 10-9	Änderung der Chrom-Konzentration (Cr) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von 800 m^3/s	K
Abb. 10-10	Änderung der Eisen-Konzentration (Fe) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von 800 m^3/s	L
Abb. 10-11	Änderung der Kupfer-Konzentration (Cu) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von 800 m^3/s	L
Abb. 10-12	Änderung der Mangan-Konzentration (Mn) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von 800 m^3/s	M
Abb. 10-13	Änderung der Pb-Konzentration (Pb) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von 800 m^3/s	M
Abb. 10-14	Änderung der Zink-Konzentration (Zn) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von 800 m^3/s	N
Abb. 10-15	Änderung der Cadmium-Konzentration (Cd) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von 800 m^3/s , keine Angaben für Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze (< 0,2 $\mu\text{g/L}$).....	N

Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1	Hydrologische Kennzahlen relevanter Pegel aus [27]	23
Tab. 5-1	Mögliche Quellen der Unsicherheit von Messwerten	52
Tab. 6-1	Zeitliches Auftreten der Maximalwerte der normierten Metallkonzentrationen bei Elbe-km 318,1 links während des Frühjahrshochwassers 2006	64
Tab. 6-2	Minimum, Maximum und Mittelwert der analysierten Gesamtkonzentrationen, mit mittlerem prozentualen Anteil an den Teilfraktionen sowie Zuordnung zu den gebildeten Gruppen nach Tab. 6-1, Hochwasser 2006, Elbe-km 318,1 links	67
Tab. 6-3	Faktorenanalyse, Frühjahrshochwasser 2006 (n = 13), Elbe-km 318,1 links, Faktorladungen: Varimax-Rotation, Extraktion: Hauptachsenfaktorisierung, rot markierte Ladungen > 0,7	75
Tab. 6-4	Höchste an der Messstelle Magdeburg während der Hochwässer 1995, 2002, 2005 und 2006 gemessene Metallkonzentrationen im Vergleich zu den für das Hochwasser 2006 ermittelten Quellen	87
Tab. 6-5	Medianwerte (n = 12) ausgewählter Metalle und Si/Al-Verhältnis im Tiefenprofil der untersuchten Sedimentkerne des Bühnenfeldes bei Elbe-km 319,5 links, Probennahme bei Niedrigwasser im Juni 2008, weitere Daten in [34].....	90
Tab. 10-1	Überprüfung des Datensatzes basierend auf Originalkonzentrationen	B
Tab. 10-2	Überprüfung des Datensatzes basierend auf Log10-Konzentrationen.....	B

1 Einleitung

1.1 Entwicklung der Gewässerbelastungen der großen Flüsse

Flüsse sind ein wesentliches Element des Landschaftsbildes und seit Jahrhunderten von großer kultureller und wirtschaftlicher Bedeutung für die in ihrem Einzugsgebiet lebenden Menschen. Sie dienen der natürlichen Entwässerung des Einzugsgebietes und unterliegen vielfältigen Nutzungen wie Trinkwassergewinnung, Brauchwasserbereitstellung für Industrie und Landwirtschaft, Energiegewinnung durch Wasserkraftnutzung, Schifffahrt, Fischerei und Erholung.

Mit dem Beginn der Besiedelung der Flussufer setzte die nachteilige Veränderung der Flussgebiete durch menschliche Eingriffe in den Wasser- und Naturhaushalt ein. Die erste landwirtschaftliche Nutzung der europäischen Flussgebiete erfolgte vor mehr als 6 000 Jahren. Flussauen wurden entwaldet und feuchte Böden durch das Anlegen von Drainagesystemen entwässert [1]. Dem Beginn der Schifffahrt und der Nutzung der Wasserkraft zur Energiegewinnung folgten drastische Eingriffe in die natürliche Morphologie durch Flussbegradigungen, den Bau von Wehren, Staustufen und Schleusen, Talsperren sowie Deichbaumaßnahmen. Diese sind für die Elbe seit mehr als 1 000 Jahren urkundlich belegt [2]. Die zunehmende Industrialisierung und eine wachsende Bevölkerungsdichte prägten die weitere Entwicklung der Flüsse in Europa. Neben natürlich vorkommenden Stoffen, wie sie z. B. durch Erosion unbelasteter Böden bei Hochwasser in die Flüsse eingetragen werden, führte die Einleitung anorganischer und organischer Schadstoffe aus der Industrie zur Verschlechterung der Gewässergüte. Typische Gewässerbelastungen im 18. Jahrhundert waren Schwermetalleinträge aus Bergbau und Verhüttungsindustrie. Die Urbanisierung, Industrialisierung und beginnende Erschließung von Kohlevorkommen im 19. Jahrhundert führte zur weiteren Belastung der Gewässer durch Einträge aus kommunalen und industriellen Kläranlagen. Mit der Intensivierung der Landwirtschaft nach dem 2. Weltkrieg nahm die Bedeutung mineralischer und organischer Düngemittel sowie von Pflanzenschutzmitteln und Insektiziden als Quellen von Gewässerbelastungen zu. Technisch unzureichend ausgelegte oder nicht vorhandene Kläranlagen führten zu einer großräumigen Anreicherung der in die Flüsse abgegebenen Schadstoffe in den Gewässersedimenten und Flussauen. Während in den westeuropäischen Ländern in den siebziger Jahren des 20. Jahrhunderts erste Anstrengungen zur Reduzierung der Gewässerbelastungen unternommen wur-

den, setzte diese Entwicklung in den osteuropäischen Ländern erst nach dem Zusammenbruch der politischen Systeme ein. Innerhalb von wenigen Jahren wurde auch hier eine spürbare Verbesserung der Belastungssituation der Flüsse erreicht, die auf die Reduzierung der Einträge aus Punktquellen [3], auf den Bau von modernen Kläranlagen [4] und hauptsächlich auf den Zusammenbruch von Industrie und Landwirtschaft [5] zurückzuführen ist. Der in der Wasserphase messbare, spürbare Belastungsrückgang [6] spiegelt sich nicht in gleichem Maße in den Gewässersedimenten [7] und Böden der Flussauen [8, 9] wider. Insbesondere bei hydrologischen Extremereignissen wirken kontaminierte Altsedimente bis heute als sekundäre Belastungsquellen und stellen ein potenzielles Risiko für die Funktion der Flussökosysteme, für die Nutzung der angrenzenden Auen und das Ökosystem der Meere dar [10]. Gleichzeitig sind in den letzten Jahren neue Schadstoffe in das Blickfeld des Gewässerschutzes geraten wie Pharmaka, Agrarpestizide, Haushalt- und Körperpflegemittel sowie Nanopartikel [11 – 15].

Mit der Einführung der EG Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) im Jahr 2000 [16] wurden für alle Staaten der Europäischen Gemeinschaft einheitliche und allgemein verbindliche Standards für die chemische und ökologische Qualität der Gewässer entwickelt. Es besteht das Ziel, bis zum Jahr 2015 einen guten ökologischen Zustand aller Gewässer in der Europäischen Gemeinschaft herbeizuführen. Zum Erreichen des guten chemischen Zustands wurde 2001 eine Liste von 33 prioritär gefährlichen Schadstoffen beschlossen [17] und der WRRL als Anhang beigefügt.

Die Elbe stellt nach Donau, Weichsel und Rhein das viertgrößte Flussgebiet Mitteleuropas dar [2]. Wie kein anderer europäischer Fluss hat die Elbe in den letzten 20 Jahren eine positive Entwicklung ihrer Wasserbeschaffenheit erfahren [3, 5]. Ergebnisse und Aussagen nachfolgend angeführter Untersuchungen zum Stofftransport bei hydrologischen Extremen der Elbe sind daher auch für andere europäische Flussgebiete von grundsätzlicher Bedeutung.

1.2 Problem- und Zielstellung

Nach dem sprunghaften Belastungsrückgang Ende des vergangenen Jahrhunderts hat sich in der Elbe seit Ende der neunziger Jahre ein im Vergleich zu den Vorjahren relativ gleich bleibendes Belastungsniveau eingestellt. Um eine weitere Verbesserung der Gewässergüte erreichen zu können, sind gezielte Sanierungsmaßnahmen erforderlich. Mit der Implementierung der EG-WRRL wurden innerhalb der Flussgebietsgemeinschaft Elbe (FGG) die für das Einzugsgebiet aktuell relevanten Schadstoffe ermittelt (Abb. 1-1) und stoffspezifische Reduzierungsvorgaben festgelegt [18]. Schwermetalle und Arsen stellen dabei im gesamten Einzugsgebiet eine relevante Stoffgruppe dar. Während die wichtigsten Quellen im Einzugsgebiet prinzipiell bekannt sind, ist unklar, mit welcher Priorität die weitere Sanierung erfolgen soll.



Abb. 1-1 Einzugsgebiet der Elbe mit Angabe der Herkunft der Schadstoffe nach Teileinzugsgebieten, nach [18]

Zur Priorisierung von Sanierungsmaßnahmen und zur Einschätzung des von den Maßnahmen zu erwartenden Effektes für das Einzugsgebiet werden wissenschaftlich begründete Aussagen zum Transport und Verbleib der in den Hauptstrom eingetragenen Stoffe benötigt. Es ist zu klären, wie weit welche Stoffe unter welchen Bedingungen transportiert werden und welche Umwandlungs-/Transformationsprozesse auf dem Transportweg eine Rol-

le spielen. Hydrologische Extreme beeinflussen den Stofftransport in besonderer Weise. Bei Hochwasser können Sedimente erodiert und in stromab gelegene Gewässerabschnitte verfrachtet werden [19]. Bei Niedrigwasser können durch Änderungen in den Redoxbedingungen Spurenstoffe aus dem Sediment in die Wasserphase rückgelöst werden [20]. Ebenso ist eine Veränderung der Persistenz in den Sedimenten abgelagerter Verbindungen durch Speziation möglich [21, 22].

Die Komplexität der genannten Prozesse führt zu einer erheblichen räumlichen, kurzzeitigen und saisonalen Variabilität der Stoffkonzentrationen in der Wasserphase und stellt besondere Anforderungen an die Messstrategie [23].

Aus der Bestimmung der Konzentration eines Stoffes im Wasser bzw. seines Gehaltes im Sediment allein kann nicht auf sein potenzielles Risiko für die stromab gelegenen Gewässerabschnitte geschlossen werden. Zum Beispiel können in gelöster Form aus Entwässerungssystemen des Altbergbaus in den Hauptstrom eingetragene Stoffe durch Wechselwirkung mit biotischen oder abiotischen Bestandteilen Aggregate bilden und in Stillwasserbereichen sedimentieren. Damit werden sie dem stromab gerichteten Transport entzogen. Umgekehrt kann die natürliche Verfestigung belasteter Sedimente in der Folge von lang anhaltenden Niedrigwasserperioden dazu führen, dass sie trotz erhöhter Scherkräfte bei Hochwasser nicht in den Hauptstrom resuspendiert werden. Daher liefern Ergebnisse zum Schadstoffgehalt eines Sedimentes, ohne ergänzende Informationen zu dessen Erosionsstabilität, nur unvollständige Informationen über das von ihm für das Gewässersystem ausgehende potenzielle Risiko.

Die Sedimente der Elbe können aus wechselnden Schichten fein- und grobkörnigen Materials bestehen. Entsprechend ihrer Zusammensetzung sind sie unterschiedlich erosionsstabil [24]. Das bei Hochwasser von den Sedimenten für den Hauptstrom ausgehende Gefahrenpotenzial hängt daher davon ab, welche Sedimentschichten mit welcher Schadstoffbelastung in Abhängigkeit von den wirksamen Scherkräften in welchem Umfang erodiert werden. Die Bestimmung der Erosionsstabilität der Sedimente [25, 26] erfordert Spezialwissen bzw. Spezialtechnik und ist nur mit großem Aufwand flächendeckend durchführbar.

Die der Arbeit zugrunde liegende Hypothese/Zielstellung besteht daher darin, dass

- über die indirekte Erfassung der im Gewässer ablaufenden Erosions-/Sedimentationsprozesse durch Wasseruntersuchungen bei hydrologischen Extremen, alternativ zur direkten Messung der Erosion/Sedimentation von partikulären Stoffen im Gewässer, einzugsgebietsrelevante Informationen zum stromabgerichteten Stofftransport gewonnen werden können und
- die phänomenologische und chemometrische Aus- und Bewertung der nach diesem Konzept gewonnenen Daten managementrelevante Informationen über noch vorhandene Belastungsquellen im Einzugsgebiet großer Flüsse liefert.

1.3 Herangehensweise zur Überprüfung der Hypothese

In dieser Arbeit werden Ergebnisse bereits veröffentlichter eigener Untersuchungen und Ergebnisse unveröffentlichter Daten zusammengeführt und bewertet. Daraus werden Schlussfolgerungen im Hinblick auf Quellen rezenter Schwermetallbelastungen im Einzugsgebiet der Elbe gezogen.

Dazu wird eine auf der Grundlage der Bewertung der Ergebnisse des Jahrhunderthochwassers der Elbe 2002 [27, 28] und einer sich anschließenden lang anhaltenden Niedrigwasserperiode 2003 [29] entwickelte Messstrategie [30] anhand von Untersuchungen während der Hochwässer 2005 [31 – 33] und 2006 evaluiert.

Die Überprüfung der Richtigkeit der ersten Hypothese erfolgt durch Zusammenführung der Ergebnisse von Sedimentuntersuchungen bei Niedrigwasser [34] und Ergebnissen von Untersuchungen zur Änderung der Konzentration suspendierter partikulärer Stoffe (SPM) bei Hochwasser.

Zur Überprüfung der Richtigkeit der zweiten Hypothese werden die aus den Hoch- und Niedrigwasseruntersuchungen abgeleiteten Aussagen im Hinblick auf rezente Belastungsschwerpunkte im Einzugsgebiet der Elbe, durch den Vergleich der Hochwässer 1995, 2002, 2005 und 2006 verifiziert.

2 Grundlagen

2.1 Schwebstofftransport

2.1.1 Nomenklatur des Feststofftransports

Schwebstoffe gehören neben dem Geschiebe und den Schwimmstoffen zu den in einem Gewässer transportierten Feststoffen. Ihre Unterscheidung kann anhand ihrer Bewegung vorgenommen werden. Schwebstoffe (Suspensa) werden durch die Turbulenz des Wasserkörpers in Schwebe gehalten. Bei fehlender Turbulenz sinken die Schwebstoffe ab und werden als Sinkstoffe bezeichnet. Geschiebe wird an der Gewässersohle rollend, hüpfend und gleitend transportiert. Auf Grund ihrer im Vergleich zu Wasser kleineren Dichte treiben Schwimmstoffe an der Wasseroberfläche [35]. Wegen ihrer großen spezifischen Oberflächen sind Schwebstoffe als Bindungspartner für Schadstoffe relevant [36, 37]. Daher sollen nachfolgend Schwebstoffe näher betrachtet werden.

Im Hinblick auf die Wechselwirkungen der Schwebstoffe mit der Gewässersohle wird zwischen zwei Fraktionen unterschieden, dem suspendierten Bettmaterial und der Spülfracht [38]. Unter suspendiertem Bettmaterial wird der Schwebstoffanteil verstanden, dessen Korngröße auch im Material der Gewässersohle vertreten ist. Im Gegensatz dazu enthält die Spülfracht den feinkörnigen Anteil der Schwebstoffe, der nicht oder nur in geringem Anteil im Sohlmaterial enthalten ist. Die Spülfracht wird ohne Austausch mit dem Bettmaterial stromab transportiert. Unter dem Gesichtspunkt des Schadstofftransports wird im Folgenden näher auf die Spülfracht eingegangen.

In frei fließenden Gewässern werden Partikel mit einer Korngröße $< 63 \mu\text{m}$ als Spülfracht angesehen [39]. Eigene Untersuchungen ergaben, dass in der Elbe und ihren Nebenflüssen Partikel $< 50 \mu\text{m}$ das Partikelspektrum der Spülfracht dominieren. Dabei betrug der Anteil der Feinpartikel $< 20 \mu\text{m}$ mehr als 90 % der Gesamtpartikelzahl (Messbereich $2 - 200 \mu\text{m}$) [40]. Der Transport der Spülfracht und des Geschiebes wird durch Stauhaltungen unterbrochen, was zur Ablagerung ursprünglich suspendiert transportierter Partikel und damit, je nach Beschaffenheit des antransportierten Wassers, zu kontaminierten Sedimentablagerungen führen kann. Eigene Untersuchungen der Partikel- und Schwebstoffkonzentrationen in Saale und Elbe ergaben im Freiwasser der staugeregelten

Saale, bei normalen Durchflussbedingungen, deutlich geringere Konzentrationen suspendierter partikulärer Stoffe als in der frei fließenden Elbe [41].

2.1.2 Schwebstofftransport bei hydrologischen Extremen

Durchfluss und Strömung eines Gewässers führen zu einem ständigen Wechsel von Eintrag, Transport und Ablagerung sowie Erosion, Transport und Austrag von partikulären Stoffen. In stark strömenden Bereichen eines Flusses überwiegt dabei der Transport von Partikeln. In Stillwasserbereichen wie Häfen, Stauhaltungen, angeschlossenen Altarmen und Bühnenfeldern aber auch in den flussnahen, periodisch überschwemmten Auenbereichen, können Partikel sedimentieren. Die Bildung von Sediment durch Eintrag von Partikeln aus dem Wasserkörper und der Eintrag von Partikeln in die Wasserphase durch Erosion von Sedimenten und angrenzenden Böden sind sowohl bei Hochwasser als auch bei Niedrigwasser möglich (Abb. 2-1).

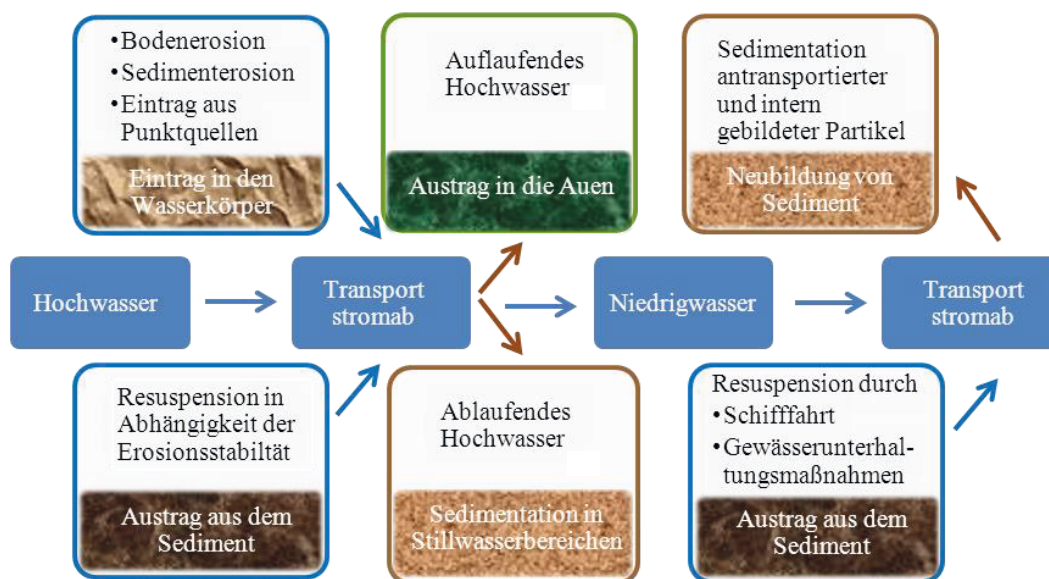


Abb. 2-1 Generalisierte Abbildung des Schwebstofftransports mit Darstellung der Wechselwirkungen zwischen suspendierten partikulären Stoffen und Sedimenten bei hydrologischen Extremsituationen (bei Vernachlässigung von atmosphärischer Deposition und Grundwassereinfluss)

Die Massenströme an feinkörnigen Partikeln werden sowohl bei der Sedimentation als auch bei der Erosion durch die an der Grenzfläche zwischen Flusssohle und Fluid wirksa-

men Kräfte bestimmt. Diese werden durch die Sohlschubspannung und die Schubspannungsgeschwindigkeit an der Sohle charakterisiert [38]. Nachfolgend wird auf ausgewählte Aspekte der Sedimentation und Erosion näher eingegangen.

2.1.3 Sedimentation von Schwebstoffen

Die Bewegung der mit der Strömung antransportierten Schwebstoffe in Richtung Gewässersohle und deren zumindest zeitweiligen Verbleib bezeichnet man als Sedimentation [39]. Die Sedimentation wird durch die Sinkgeschwindigkeit der Partikel bestimmt. Diese wird unter natürlichen Bedingungen, neben Temperatur und Wassertiefe, vor allem durch Partikelaggregation, Gestalt und Struktur der Partikel/Aggregate sowie turbulente Strukturen der Strömung beeinflusst [38].

Die Sinkgeschwindigkeit kann durch Bildung von Aggregaten aus anorganischen Einzelpartikeln (wie Tonen) und organischem Material (wie bakteriellen Schleimen, Polymeren, lebenden und abgestorbenen Organismen) verändert werden. In Ästuaren ist die Bildung sehr großer Aggregate möglich. Zum Beispiel wurden im Elbeästuar Mikroaggregate (MA) bis 5 000 μm Größe vorgefunden, mit einer Abundanz von 40 – 120 MA/L [42]. In Binnengewässern sind die Aggregate wegen geringerer Konzentrationen an suspendierten Stoffen wesentlich kleiner. So lag die mittlere Aggregatgröße in der Elbe im Vergleich zum Ästuar bei 50 – 2 500 μm , bei einer deutlich höheren Abundanz von 20 – 4 000 MA/L [43]. In Süßwasser gebildete Flocken sind kompakter und stabiler, was durch ihre Bildung in turbulenter Umgebung erklärt wird [44]. Danach sind Flocken umso kleiner und stabiler, je größer die auf sie wirkenden Scherkräfte sind. Die Sinkgeschwindigkeit in einer turbulenten Strömung ist kleiner, als in einer strömungsberuhigten Zone. Eigene Untersuchungen zur Sinkgeschwindigkeit mit der fließenden Welle transportierter suspendierter partikulärer Stoffe wurden über einen Zeitraum von zwei Jahren an der Messstation Magdeburg durchgeführt. Bezogen auf die gewählte Methode (Horizontalprobennehmer nach OWEN) betrug die aus den Ergebnissen berechnete Sedimentationswahrscheinlichkeit 0 – 13 % der Gesamtkonzentration der betrachteten Metalle [45]. Untersuchungen an derselben Messstelle während des Frühjahrshochwassers 2005 [33] ergaben eine Nettosedimentation von etwa 25 % der die Messstelle passierenden Schwebstofffracht auf einer Fließstrecke von 136 km.

Bei Unterschreitung einer kritischen Sedimentationsschubspannung (v_s) beginnt die Deposition von suspendierten partikulären Stoffen, dadurch bedingt, dass die Transportkraft der Strömung nicht mehr ausreicht, um die Partikel in Schwebelage zu halten. In Experimenten mit kohäsiven Sedimenten konnte nachgewiesen werden, dass sich aus der sohlennahen Schwebstoffkonzentration, der Sinkgeschwindigkeit und einer Sedimentationswahrscheinlichkeit, in die das Verhältnis aus Sohlenschubspannung und kritischer Sedimentationsschubspannung eingeht, eine Sedimentationsrate ermitteln lässt [38].

2.1.4 Erosion von Sedimenten

Das Herauslösen von Feststoffpartikeln aus der Flusssohle infolge der auf sie wirkenden Strömungskräfte wird als Erosion bezeichnet [39]. Die Haltekräfte zwischen den Sedimentpartikeln werden durch die für den Beginn des Partikeltransports erforderliche kritische Sohlenschubspannung charakterisiert. Die kritische Sohlenschubspannung stellt daher ein Maß für die Erosionsstabilität eines Sedimentes dar [38]. Ihre Überschreitung führt zum Beginn der Erosion. Bezogen auf die maßgebenden Haltekräfte in einer Flusssohle unterscheidet man zwischen rolligen (kohäsionsfreien) und kohäsiven (bindigen) Sedimenten. Während der Erosionswiderstand der Flusssohle gegen die Strömung bei kohäsionsfreien Sedimenten durch die Schwerkraft bestimmt wird, sind für kohäsive Sedimente die Oberflächenkräfte zwischen den Partikeln maßgebend für ihre Erosionsstabilität [38]. Erosion von kohäsiven Sedimenten tritt ein, wenn die Sohlenschubspannung der Strömung die kritische Erosionsschubspannung der Sedimente übersteigt. Die kritische Erosionsschubspannung ist eine sedimentspezifische Größe. Nach [46] bestehen kohäsive Sedimente aus körnigen organischen und mineralischen Festkörpern in einer flüssigen Phase. Dabei sorgt die Tonfraktion zusammen mit dem organischen Material maßgeblich für die kohäsiven Eigenschaften, charakterisiert durch eine hohe Plastizität und Quellfähigkeit der Sedimente. Je nach vorherrschenden Strömungsverhältnissen wird zwischen Oberflächenerosion und Massenerosion unterschieden. Bei der Oberflächenerosion erfolgt das Herauslösen kleinerer Partikel und Aggregate unter Beibehaltung der Struktur der Sedimentoberfläche. Bei der Massenerosion kommt es durch das Herauslösen großer, schollenartiger Sedimentbestandteile zu größeren Vertiefungen innerhalb der Gewässersohle. Der Erosionswiderstand der Sedimente kann durch Konsolidierung (Verfestigung) der Sedimente erhöht werden. Die Konsolidierung kann mechanisch, durch Kompaktierung oder Setzung der Sediment-

ablagerungen sowie biogeochemisch erfolgen. Grundlage der mechanischen Konsolidierung ist eine Kompaktierung der Sedimente durch das Eigengewicht der jeweiligen Schicht und das Gewicht der darüber liegenden Schichten. Dabei wird freies Porenwasser in Richtung Sediment-Wasser-Grenze verdrängt, was mit einer Entwässerung der Sedimentschicht, einem Anstieg ihrer Lagerungsdichte und einer Veränderung der Lage der Partikel (zunehmend horizontale Ausrichtung) einhergeht. An die Phase der Entwässerung schließt sich eine Phase der plastischen Verformung an [38]. Die biogeochemische Konsolidierung kann durch Flockung, Mineralisierung organischer Substanz oder Verkleben der Sedimente unter Beteiligung von Mikroorganismen erfolgen. Bei der Flockung werden durch Wechselwirkungen negativ geladener Tonpartikel, organischer Makromoleküle oder biologischen Materials mit in der Lösung befindlichen Kationen größere Flocken gebildet, die zu Boden sinken und nicht weiter transportiert werden [47]. Bei der Mineralisierung organischer Substanz kann die Zunahme der Ionenkonzentrationen im Porenwasser der Sedimentablagerungen eine Ausfällung von Mineralphasen bewirken [38]. Von besonderer Bedeutung für das Verkleben ist die mikrobielle Produktion von extrazellulären polymeren Substanzen (EPS), wie Kohlenhydraten und Proteinen. Diese von Algen oder Bakterien produzierten Schleime bewirken eine Vernetzung der Sedimentpartikel und Glättung der Sohlenoberfläche. In der Elbe spielen hierfür benthische und pelagische Diatomeen eine wichtige Rolle [48].

Fazit Kapitel 2.1:

Innerhalb des Feststofftransports in Flüssen wird nach der Art der Bewegung zwischen Geschiebe, Schwebstoffen und Schwimmstoffen unterschieden. Für den Schadstofftransport besitzen Schwebstoffe wegen ihrer großen spezifischen Oberfläche die größte Bedeutung. Der Schwebstofftransport wird durch die Sedimentation und Erosion von Partikeln/Aggregaten bestimmt. Die Sedimentation wird durch die Sinkgeschwindigkeit beeinflusst. Diese wird unter natürlichen Bedingungen durch Temperatur, Wassertiefe, Gestalt und Struktur der Partikel/Aggregate sowie die Strömung geprägt. Die Unterschreitung einer kritischen Sedimentationsschubspannung führt zur Deposition, die Überschreitung einer kritischen Erosionsschubspannung zur Erosion von kohäsiven Sedimenten. Die Erosionsschubspannung ist eine sedimentspezifische Größe. Die Erosionsstabilität von Sedimenten kann durch mechanische oder biogeochemische Konsolidierung erhöht werden.

2.2 Schwermetalltransport

2.2.1 Nomenklatur der Schwermetalle

Der Begriff Schwermetalle ist ein Sammelbegriff für eine Gruppe von Metallen auf der Basis gemeinsamer Merkmale, für den es keine allgemein akzeptierte und einheitlich verwendete wissenschaftliche Definition gibt [49]. Vielfach wird der Begriff als Synonym vor dem Hintergrund einer Umweltbelastung bzw. als Ausdruck einer potenziellen Toxizität verwendet. Ein Überblick über die Vielzahl der verwendeten Definitionen wird in einer für die IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) erstellten Studie gegeben [49]. In Umweltstudien vielfach verwendete Begriffe sind beispielsweise „Metalle“, „Metallalloide“, „Halbmetalle“, „Leichtmetalle“, „Schwermetalle“, „Essenzielle Metalle“, „Toxische Metalle“, „Verfügbare Metalle“, „Spurenmetalle“ oder „Mikronährstoffe“. Etabliert ist ebenfalls die chemische Klassifizierung auf der Grundlage des Periodensystems der Elemente, z. B. in Abhängigkeit von Dichte, Atomgewicht oder Ordnungszahl. Verbreitet ist die Verwendung des Begriffs Schwermetalle für Elemente mit einer Dichte $> 5 \text{ g/cm}^3$ [50]. Da in der Arbeit, über die von [50] vorgeschlagene Definition hinaus, auch Elemente mit einer Dichte $< 5 \text{ g/cm}^3$ diskutiert werden, wird im Folgenden zur Vereinfachung der von [51] vorgeschlagene Begriff Metalle verwendet.

2.2.2 Gewässerrelevante Metallfraktionen

Je nach Herkunft und chemischen Eigenschaften können Metalle und ihre Verbindungen im Gewässer in gelöster, kolloidaler oder partikulärer Form transportiert werden. Die IUPAC definiert einen Stoff als gelöst, wenn er in der Fraktion $< 1 \text{ nm}$ vorliegt, kolloidal oder kolloidal gebunden innerhalb des Bereiches zwischen 1 nm und $1 \mu\text{m}$. Feststoffe bzw. feststoffgebundene Substanzen $> 1 \mu\text{m}$ werden als Partikel bzw. partikelgebunden bezeichnet [52]. Da die Bestimmung gelöster Stoffe entsprechend der Definition der IUPAC in der Routineanalytik schwer umsetzbar ist, wurden in der Praxis der Gewässerüberwachung operationell definierte Trenngrenzen vereinbart [28, 53].

Danach werden in der chemischen Analytik Spurenstoffe $< 0,45 \mu\text{m}$ als gelöst bezeichnet [54]. In der Ökologie wird, zur Abtrennung des Picoplanktons der Probe, für die Bestimmung gelöster Stoffe vielfach eine Trenngrenze von $< 0,2 \mu\text{m}$ gewählt [55].

Die Analyse der Metallbelastung von Sedimenten erfolgt ebenfalls auf der Grundlage operationell definierter Fraktionen. Eine Unterscheidung zwischen Ton ($< 2 \mu\text{m}$), Schluff ($2 - 60 \mu\text{m}$), Sand ($60 \mu\text{m} - 2 \text{mm}$), Kies ($2 - 60 \text{mm}$), großen Steinen ($60 - 256 \text{mm}$) und Geröll ($> 256 \text{mm}$) wird in [56] vorgenommen. Zur Erfassung der im Sediment anthropogen angereicherten Metallgehalte, insbesondere der Ton- und Schluff-Bestandteile, werden in der Literatur weitere Fraktionen untersucht, beispielsweise Fraktionen $< 2 \mu\text{m}$, $< 20 \mu\text{m}$, $< 63 \mu\text{m}$, $63 - 125 \mu\text{m}$ und andere [37, 57 – 62].

Ein Beispiel für die Einordnung natürlicher Partikel in den Größenbereich zwischen Molekülen und Partikeln im Vergleich zu operationell definierten Trenngrenzen wird in Abb. 2-2 gegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle in [37, 57 – 62] genannten Trenngrenzen in der Abbildung angeführt. Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass Ergebnisse, die auf der Grundlage unterschiedlicher Trenngrenzen basieren, nicht bzw. nur begrenzt untereinander vergleichbar sind. Von Bedeutung für die Bewertung der Daten im Hinblick auf Transportprozesse im Gewässer ist dabei, dass die operationell definierte gelöste Fraktion, sowohl bei Trennung $< 0,45 \mu\text{m}$ als auch $< 0,2 \mu\text{m}$, immer einen unbekannten, saisonal schwankenden Anteil kolloidaler Bestandteile enthalten kann.

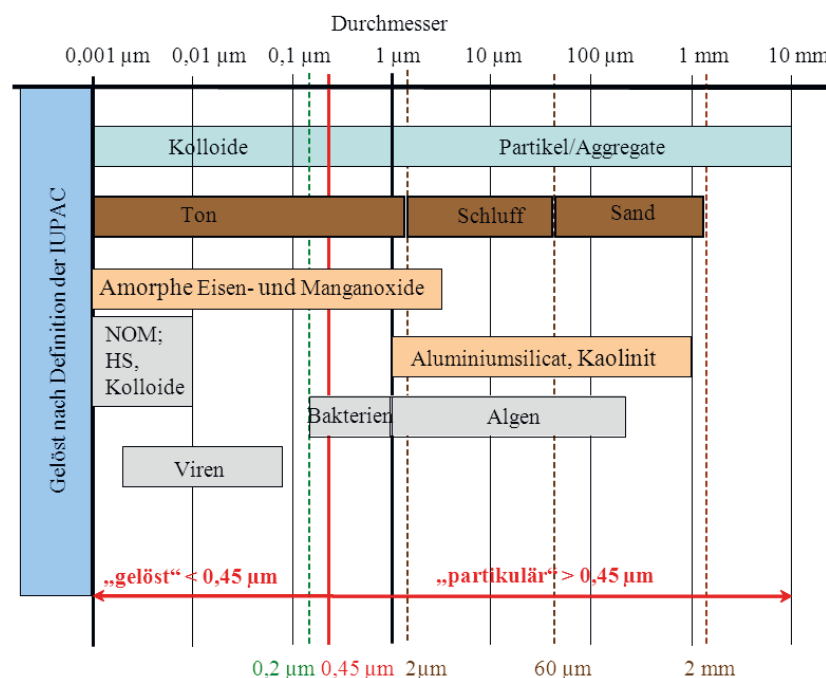


Abb. 2-2 Größenbereich von Kolloiden und Partikeln in Wasser, Böden und Sedimenten, nach [54], (NOM: natürliches organisches Material, HS: Huminstoffe)

Gelöste und kolloidal gebundene Metalle können über große Distanzen transportiert werden, da sie nicht sedimentieren. Die Bildung von Kolloiden ist nach Vermischung saurer Grubenwässer mit neutralem Flusswasser möglich. Beispielsweise wurden in Grubenwässern des Altbergbaus im Einzugsgebiet der Mulde nach Vermischung mit neutralen Wässern neu gebildete Kolloide im Größenbereich zwischen 100 und 300 nm analysiert [63, 64]. Diese bestanden aus einer Matrix aus Fe- und Al-oxyhydroxiden, in die nahezu das gesamte As und Pb sowie 70 % des im Wasser verfügbaren Cu eingelagert waren. Über die Anlagerung von gelöstem Pb, Cu und Zn an auf diese Weise entstandene Aluminiumnanocluster, die den stromabwärts gerichteten Transport über größere Distanzen begünstigen, wird in [65] diskutiert.

Der Kenntnis über die Bedeutung gelöster und kolloidaler Bestandteile für den Stofftransport im Gewässer steht ein Defizit im Bereich der analytischen Erfassung gegenüber. Ausgewählte technische Möglichkeiten der Größenbestimmung werden in Abb. 2-3 aufgezeigt.

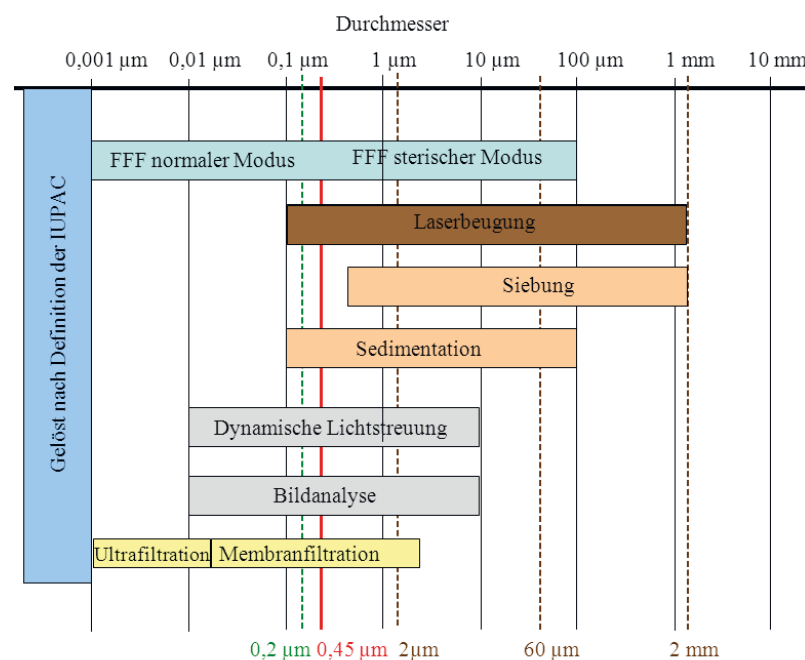


Abb. 2-3 Einsatzbereich häufig verwendeter Trenntechniken, nach [54], (FFF: Feld-Fluss-Fraktionierung)

Zur Bestimmung der kolloidalen Fraktion wässriger Proben hat in den letzten Jahren die Methode der Feld-Fluss-Fraktionierung (FFF) Eingang in die Umweltanalytik gefunden [66]. Als Trennmethode, meist gekoppelt an die Elementbestimmung mittels Massen-

spektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS), ist sie weit verbreitet [67 – 69]. Innerhalb der zur Verfügung stehenden Techniken, wie Fluss-FFF, Sedimentations-FFF, Thermische FFF, Elektrische FFF, ist die Fluss-FFF die am häufigsten verbreitete Technik im Umweltbereich [69]. Als Methode zur routinemäßigen Bestimmung der kolloidalen Metallfraktion bei hydrologischen Extremereignissen in der Elbe ist sie jedoch noch nicht geeignet. Das ist u. a. zurückzuführen auf den vergleichsweise hohen Zeitaufwand zur Ermittlung der optimalen Trennbedingungen bei der Untersuchung natürlicher Proben, das Fehlen von natürlichen Kolloiden als Kalibrierstandards und die Möglichkeit des Auftretens von Wechselwirkungen zwischen Membran und Probe. Letztere können zur Aggregatbildung innerhalb des Systems führen.

2.2.3 Verteilungsverhalten und Transport im Gewässer

Der Transport und Verbleib von Metallen in einem Fließgewässer wird wesentlich durch deren Verteilung zwischen gelöster, kolloidaler und partikulärer Phase bestimmt. Änderungen im Verhältnis gelöst/kolloidal/partikulär wirken sich unmittelbar auf den Stofftransport aus. An partikuläre Stoffe angelagerte gelöste bzw. kolloidale Stoffe können unter bestimmten Bedingungen sedimentieren und werden so dem stromab gerichteten Transport entzogen. Umgekehrt können niedrige Ionenstärke, geringe Calciumkonzentrationen und ein hoher Anteil pedogener Huminstoffe zu einer erhöhten Konzentration stabiler kolloidaler Schadstoffträger im Gewässer führen und einen Transport über größere Entfernungen bewirken [53, 70]. Daher ist die Kenntnis des Verteilungsverhaltens für die Modellierung des Stofftransports im Gewässer von großer Bedeutung.

Änderungen im Verteilungsverhältnis gelöst/kolloidal/partikulär können durch eine Vielzahl von Ereignissen und Prozessen ausgelöst werden, wie

- die Resuspension von Sedimenten (bei Hochwasser, durch die Schifffahrt bzw. bei Gewässerunterhaltungsmaßnahmen, wie Baggerarbeiten im Gewässer) [19, 27, 71],
- die Sedimentation von partikulären Stoffen in Stauhaltungen und anderen Stillwasserbereichen (wie Häfen, Buhnenfeldern, Gewässerrandzonen), Nebengewässern und Auen [72, 73],
- die Rücklösung von Metallen aus Sedimenten durch mikrobiologische Prozesse, insbesondere bei Niedrigwasser [20, 74],

- die Anlagerung/Aufnahme von gelöst transportierten Metallen an/in Phytoplankton, insbesondere während der Vegetationsperiode [75, 76],
- die Einmündung von Nebenflüssen [77],
- die Einleitung von Abwasser und andere Einträge aus urbanen Gebieten [78].

Fazit Kapitel 2.2:

Der Begriff Schwermetall ist ein Sammelbegriff für eine Gruppe von Metallen, für den es eine Vielzahl von Definitionen gibt. Er wird oft als Synonym vor dem Hintergrund einer Umweltbelastung bzw. als Ausdruck einer potenziellen Toxizität verwendet. In der Arbeit wird vereinfachend die Bezeichnung Metalle gewählt. Je nach Herkunft und chemischen Eigenschaften können Metalle in einem Gewässer in gelöster, kolloidaler oder partikulärer Form transportiert werden. Die IUPAC definiert Stoffe, die in einer Größe < 1 nm vorliegen als gelöst, zwischen 1 nm und 1 μ m als kolloidal bzw. kolloidal gebunden und > 1 μ m als Partikel bzw. partikelgebunden. In der Praxis der Gewässerüberwachung wurden operationell definierte Trenngrenzen vereinbart. Die in der chemischen Analytik am häufigsten verwendeten Trenngrenzen sind $< 0,45$ μ m zur Abtrennung gelöster Bestandteile im Wasser sowie < 20 μ m und < 63 μ m zur Bestimmung anthropogen angereicherter Metalle im Sediment.

Die Verteilung der Metalle innerhalb der gelösten, kolloidalen und partikulären Phase bestimmt ihren Transport und Verbleib im Fließgewässer. Sie entscheidet darüber, ob eingetragene Stoffe in Stillwasserbereichen sedimentieren oder über größere Distanzen stromab transportiert werden. Änderungen des partikulären Anteils können z. B. durch Sedimentation oder Erosion von partikulären Stoffen, Änderungen des gelösten Anteils durch Rücklösungs- bzw. Anlagerungsprozesse erfolgen. Von Bedeutung ist ebenfalls die Bildung von Kolloiden und Anlagerung von Metallen, z. B. bei Vermischung saurer Grubenwässer mit neutralem Flusswasser.

Der Kenntnis über die Bedeutung gelöster und kolloidaler Bestandteile in einem Gewässer steht ein Defizit im Bereich der analytischen Erfassung gegenüber. Zu berücksichtigen ist, dass die Bestimmung gelöster Stoffe auf der Basis einer operationell definierten Trenngrenze immer einen unbekannten, saisonal schwankenden Anteil kolloidaler Bestandteile enthalten kann.

3 Untersuchungsgebiet

3.1 Das Einzugsgebiet der Elbe

Das Einzugsgebiet der Elbe umfasst 148 268 km². Davon entfallen 63,6 % (50 176 km²) auf Tschechien, 27,2 % (96 932 km²) auf Deutschland und weniger als 1 % auf Österreich (920 km²) und Polen (240 km²). Die Elbe ist ca. 1 100 km lang. Sie fließt auf einer Länge von 372 km durch Tschechien und 728 km durch Deutschland. Die Elbe entspringt im Riesengebirge, 1 384 m über dem Meeresspiegel und fließt bei Cuxhaven in die Nordsee [27]. Die Hauptnebenflüsse der Elbe sind Moldau und Berounka im Tschechischen Teil sowie Schwarze Elster, Mulde, Saale und Havel im Deutschen Teil des Einzugsgebietes der Elbe. Unter Berücksichtigung ihrer geologischen und morphologischen Besonderheiten wird die Elbe unterteilt in:

- Oberelbe (463 km lang): Abschnitt von der Quelle bis zur Mündung in das Norddeutsche Tiefland
- Mittlere Elbe (489 km lang): Beginn des Norddeutschen Tieflands bis zum Wehr Geesthacht bei Hamburg
- Unterelbe (142 km lang): Wehr Geesthacht bis zur Mündung in die Nordsee [77].

Die Kilometrierung der Elbe erfolgt im tschechischen und deutschen Teil unabhängig voneinander. Alle im folgenden Text getroffenen Angaben beziehen sich auf die deutsche Kilometrierung, die mit km 0 am tschechisch-deutschen Grenzprofil bei Schmilka beginnt.

3.1.1 Hydrologie

Der mittlere jährliche Abfluss der Elbe beträgt am tschechisch-deutschen Grenzprofil ca. 318,8 m³/s ($9,9 \cdot 10^9$ m³/a), im Mündungsbereich in die Nordsee 877,3 m³/s ($27,7 \cdot 10^9$ m³/a) [79]. Der Abfluss spiegelt die Niederschläge der Mittelgebirge wider, in denen sich große Teile des Einzugsgebietes befinden. Entsprechend prägen das Riesengebirge und der Böhmerwald im Wesentlichen das Abflussgeschehen im tschechischen Teil der Elbe, das Erzgebirge den Abfluss im Einzugsgebiet der Mulde sowie der Thüringer Wald und der Harz das Abflussgeschehen im Einzugsgebiet der Saale. In den Ebenen der Tiefländer befinden sich ausgedehnte Überschwemmungsflächen, in denen der Wasserstand des Flusses und der Grundwasserspiegel der Mulden eng an einander gekoppelt sind.

Die Elbe ist ein Fluss des Regen-Schnee-Typs mit vorherrschenden Hochwässern im Winter, Frühjahr und Sommer. Nach SIMON [79] traten zwischen 1800 und 1994 81 % der Hochwasserereignisse dieser Zeit im Frühjahr auf. Am Pegel Barby, unterhalb der Einmündung der Saale in die Elbe, waren 86 % aller Hochwässer der Jahre 1895 – 1994 im Zeitraum zwischen Dezember und April zu verzeichnen.

Im Zuge des Klimawandels ist auch in der Elbe eine Zunahme des Auftretens hydrologischer Extreme zu erwarten. Insbesondere die Zunahme lang anhaltender Niedrigwasserperioden während der Sommermonate wurde prognostiziert. Es wird davon ausgegangen, dass diese zu langfristigen Änderungen im Wasserhaushalt führen können, mit Auswirkungen auf die ökologischen und sozioökonomischen Entwicklungsperspektiven der Region [80].

3.1.2 Morphologie

Die Oberelbe ist durch zahlreiche Stauhaltungen, Schleusen und Wehre reguliert. Auf einer kanalisierten Strecke von ca. 170 km befinden sich 21 Wehre mit angegliederten Schleusen für die Schifffahrt [79]. Unterhalb der letzten Stauhaltung auf tschechischem Gebiet schließt sich eine 600 km frei fließende Strecke an. Zur Gewährleistung der Schifffahrt wurden ca. 485 km dieser Strecke mit ungefähr 6 900 Buhnen verbaut. Buhnen und ausgedehnte Auen sind die charakteristischen morphologischen Merkmale der Mittelelbe, die durch das Wehr Geesthacht begrenzt wird. Die sich an die Mittelelbe anschließende Unterelbe ist frei fließend und von der Tide beeinflusst.

Das Einzugsgebiet der Elbe ist charakterisiert durch eine mosaikförmige Struktur alternierender Bodentypen. Entlang des Flusses befinden sich aus alluvialen Ablagerungen gebildete jüngere Böden. Die Flussebenen werden durch terrassenförmige Sande und sandigen Kies begrenzt, die die Grundlage für Substrat bildende braune arenische Böden bilden. Die Gebirgsböden sind in der Regel sauer (pH 3,5 – 4,5) und reich an Huminstoffen und Fulvinsäuren [81]. Mit Eintritt der Elbe in das Mitteldeutsche bzw. das Norddeutsche Tiefland wird das Flussbett locker und beginnt zu erodieren. Die vorherrschenden Korngrößen liegen hier zwischen 0,5 – 2 mm. Durch Flussregulierungsmaßnahmen, wie künstlichen Uferschutz durch Buhnen, Bau von Leitwerken und anderen

Uferbefestigungen sowie das Anlegen von Hochwasserschutzdeichen, kann eingetragene Energie nur vertikal in Richtung des Flussbettes wirken. Dadurch wird die Tiefenerosion bis hin zur teilweisen Erosion des Flussbettes verstärkt [79]. Gleichzeitig wird in den Stillwasserbereichen der Bühnenfelder die Akkumulation von Feinsedimenten gefördert [19]. Hochwasser, Schifffahrt bei Niedrigwasser oder Gewässerunterhaltungsmaßnahmen, wie Baggern, können zur Resuspension der Feinsedimente und zum erneuten Eintrag in die fließende Welle führen.

Die weitgehend frei fließende Elbe unterscheidet sich in ihrem Mittellauf morphologisch deutlich von ihren wichtigsten Nebenflüssen Mulde und Saale. In diesen werden Durchfluss und Schwebstofftransport besonders durch den Muldestausee im Unterlauf der Mulde [73] und ein System von sechs Stauhaltungen mit Schleusen und Wehren auf den letzten ca. 90 Kilometern des Unterlaufs der Saale [82] beeinflusst. Die Sedimentation grober Partikel in den Staubereichen bei Niedrigwasser und mittleren Durchflussbedingungen führt zu einer Verringerung des Anteils grober Partikel innerhalb der Gesamtpartikelkonzentration in der Wasserphase [27, 41].

3.1.3 Belastungsentwicklung

In den letzten 20 Jahren hat sich die Elbe von einem der am stärksten belasteten Flüsse Mitteleuropas zu einem Gewässer mit erheblich verbesserter Wasserqualität entwickelt, in dem sich Fische wieder heimisch fühlen und dessen Ökosystem sich auf dem Weg der Regeneration befindet [5, 83]. Charakteristisch für die Entwicklung der Belastung mit Metallen in den letzten Jahren ist eine deutliche Senkung der Einträge aus Punktquellen, insbesondere aus industriellen Direkteinleitungen. Diese ist vergleichbar mit der Entwicklung der Belastungseinträge in die Oberflächengewässer Deutschlands (Abb. 3-1).

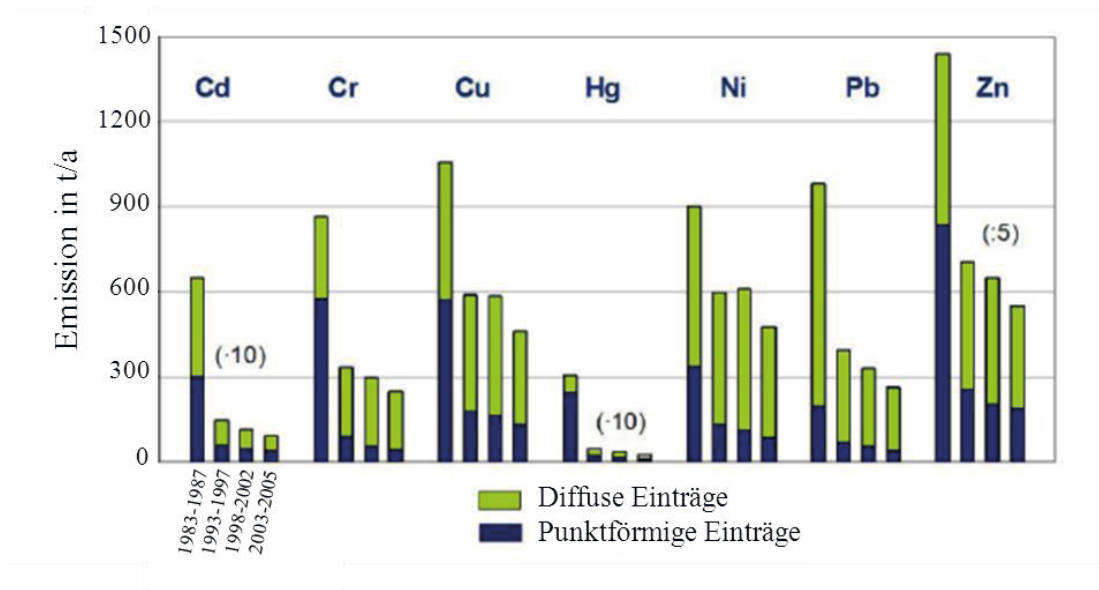


Abb. 3-1 Reduktion der punktförmigen und diffusen Metallemmissionen in die Oberflächengewässer Deutschlands zwischen 1983 und 2005, aus [4]

Die Reduzierung der Emissionen aus Punktquellen wurde möglich durch eine verbesserte Abwasserbehandlung, den Anschluss von Direkteinleitern an die öffentliche Kanalisation, die Abwanderung abwasserintensiver Branchen (wie Textilindustrie, Ledergerbung) und eine Verringerung des Wasserverbrauchs durch Kreislaufführung [4]. In der Elbe war für diese Entwicklung zusätzlich der drastische Strukturwandel in Industrie und Landwirtschaft nach 1989, einhergehend mit der Schließung zahlreicher Betriebe, der Stilllegung von Ackerflächen, teilweise extensiven Formen der Landbewirtschaftung und der Reduzierung der Tierproduktion maßgebend [5].

Ein Anhaltspunkt über Eintragspfade spezifischer Metallbelastungen in die Elbe, dargestellt für den Bilanzzeitraum 2003 – 2005, wird in Abb. 3-2 gegeben. Die in der Abbildung dargestellten Metalle sind für die Elbe unter dem Aspekt der Wassergütebewirtschaftung besonders relevant. Dabei besitzen für Cd und Zn der historische Bergbau, für Cr und Pb Erosionsprozesse, für Cu und Zn urbane Emissionen und für Ni Grundwasserzuflüsse und Drainagen eine große Bedeutung [4].

Im Hinblick auf die Umsetzung der EG-WRRL wurden für das Einzugsgebiet der Elbe elementspezifische Reduzierungsanforderungen zur weiteren Verbesserung der Wasserbe-

schaffenheit herausgearbeitet [10]. Aus Abb. 3-2 wird deutlich, dass hierfür auch element-spezifische Sanierungskonzepte und Maßnahmen entwickelt werden müssen.

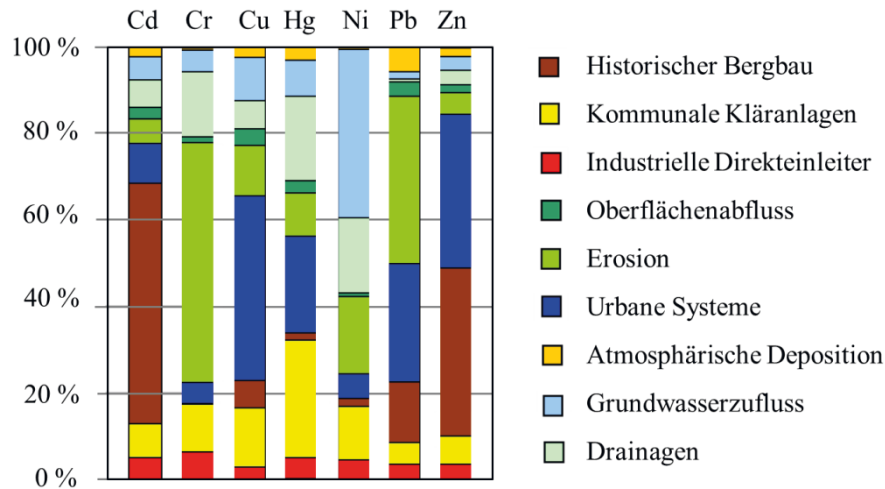


Abb. 3-2 Relative Bedeutung der Eintragspfade an den jeweiligen Metallemissionen in die Elbe für den Bilanzzeitraum 2003 – 2005, zusammengefasst aus [4]

Da sich Sanierungskonzepte immer an der zu erwartenden Verbesserung der Gewässergüte im Unterlauf orientieren müssen, ist ein vertieftes wissenschaftliches Verständnis zum Transportverhalten von Schadstoffen/Metallen in der Elbe, besonders bei hydrologischen Extremsituationen erforderlich.

Die Auswertung der an den automatischen Messstationen der Elbe erhobenen Gewässergütedaten ergab, dass seit Mitte der 1990er-Jahre die partikelgebundenen Schadstoffkonzentrationen nicht im gleichen Maße zurückgegangen sind wie die Konzentrationen der gelösten Stoffe. Es wird angenommen, dass die Entkopplung der Trends in den Konzentrationen prioritärer Schadstoffe in der wässrigen und partikulären Phase u. a. auf die ereignisabhängige Remobilisierung von Sedimenten zurückzuführen ist [84]. Das unterstreicht die Notwendigkeit der Bereitstellung von Informationen zum Stofftransport bei hydrologischen Extremen, wenn eine weitere Reduzierung des Belastungsniveaus der Elbe erreicht werden soll.

Fazit Kapitel 3.1:

Die Elbe ist ein Fluss des Regen-Schnee-Typs mit vorherrschenden Hochwässern im Winter, Frühjahr und Sommer, wobei die Winter- und Frühjahrshochwässer überwiegen.

Unter Berücksichtigung ihrer geologischen und morphologischen Besonderheiten wird die Elbe in Oberelbe, Mittlere Elbe und Unterelbe unterteilt. Der Durchfluss der Oberelbe ist durch zahlreiche Stauhaltungen, Schleusen und Wehre reguliert. Buhnenfelder und Auen sind charakteristische morphologische Merkmale der Mittelelbe, die durch das Wehr Geesthacht begrenzt wird. Die sich an die Mittelelbe anschließende Unterelbe ist frei fließend und von der Tide beeinflusst.

Die Stillwasserbereiche des Einzugsgebiets stellen temporäre Quellen und Senken für partikuläre Stoffe dar. Bei Hochwasser können kontaminierte Sedimente remobilisiert, in die Auen ausgetragen und dort dauerhaft abgelagert werden.

Wie in anderen großen Flüssen ist auch die Belastungsentwicklung in der Elbe durch eine Reduzierung der Metalleinträge aus Punktquellen gekennzeichnet. Einem deutlichen, elementspezifischen Rückgang nach 1989 steht ein vergleichsweise gleichbleibender Trend der Metallbelastung in den letzten Jahren gegenüber. Es wird angenommen, dass die Entkopplung der Trends in den Konzentrationen prioritärer Schadstoffe in der wässrigen und partikulären Phase u. a. auf die ereignisabhängige Remobilisierung von Sedimenten zurückzuführen ist. Für die weitere Senkung der Metallbelastung der Elbe sind elementspezifische Sanierungslösungen notwendig. Das erfordert auf wissenschaftlichen Grundlagen basierende Kenntnisse über Quellen, Transport und Verbleib der Metalle im Einzugsgebiet, insbesondere bei hydrologischen Extremen.

3.2 Messstelle Magdeburg

Die Gütemessstation Magdeburg (Abb. 3-3) befindet sich am linken Ufer der Elbe bei Strom-km 318,1. Sie wird gegenwärtig vom Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft des Landes Sachsen Anhalt betrieben. Die 1990 eingerichtete Messstelle Magdeburg ist Bestandteil nationaler (ST, FGG Elbe) und internationaler behördlicher Überwachungsprogramme (EG, IKSE).

Erste regelmäßige Untersuchungen der Wasserbeschaffenheit an diesem Gewässerprofil der Elbe sind seit dem Jahr 1929 dokumentiert [85].

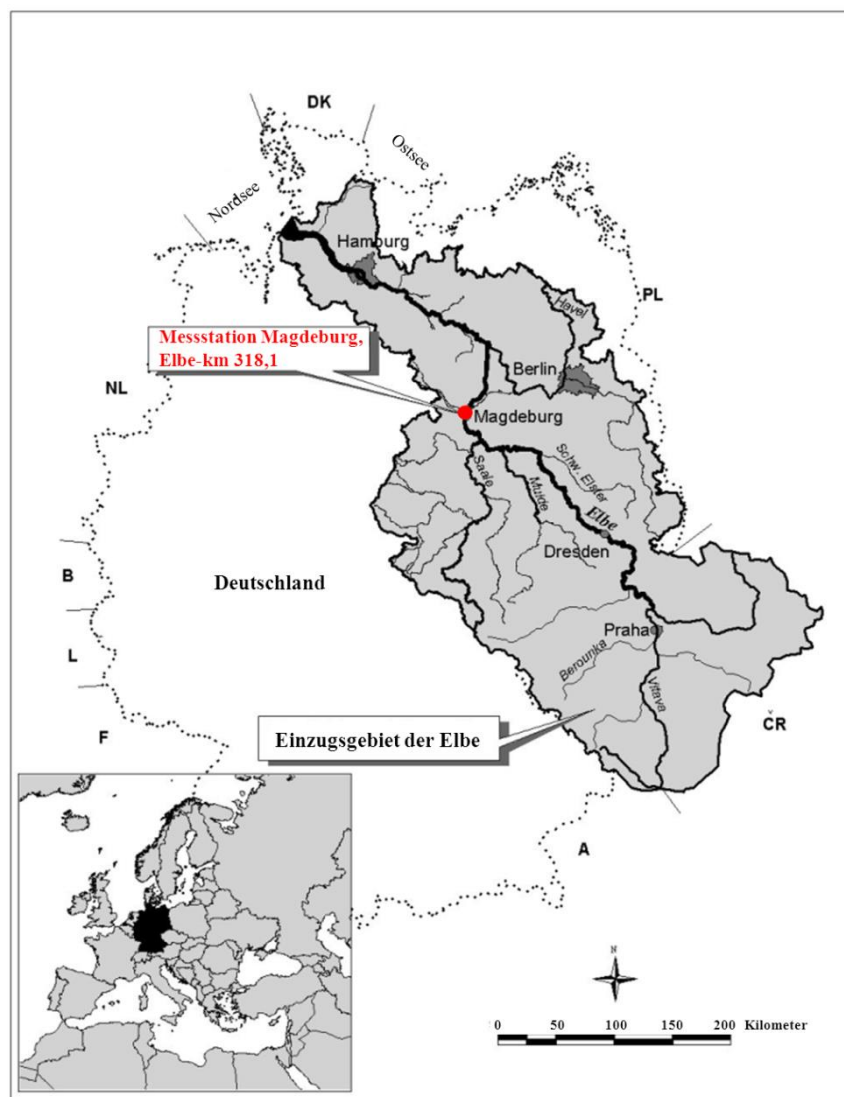


Abb. 3-3 Einzugsgebiet der Elbe mit Lage der Probennahmestelle Magdeburg, verändert nach [29]

3.2.1 Hydrologie

Der hydrologische Bezugspegel der Wassergütemessstelle ist der Pegel Magdeburg Strombrücke. Er befindet sich ca. 8 km unterhalb der Messstelle im Stadtgebiet von Magdeburg bei Elbe-km 326,67. Aus punktuellen Messungen bei unterschiedlichen Durchflussbedingungen über das Querprofil bei km 318,1 ermittelte Durchflüsse ergaben eine sehr gute Übereinstimmung der Werte zwischen km 318,1 und km 326,67 [77].

Charakteristische hydrologische Kennzahlen der Messstelle Magdeburg im Vergleich zu oberhalb gelegenen, relevanten Elbeprofilen für mittleres Niedrigwasser (MNQ), Mittelwasser (MQ) und mittleres Hochwasser (MHQ) sind in Tab. 3-1 angeführt. Der bisher niedrigste Durchfluss (NQ) wurde am 22.07.1935 mit 102 m³/s, der höchste Durchfluss (HQ) mit 4 010 m³/s am 19.08.2002 gemessen [85]. Während des Extremhochwassers der Elbe im Juni 2013 wurde der bisher dokumentierte Höchstwert des Durchflusses überschritten. Nach einer vorläufigen, länderübergreifenden Bewertung des Ereignisses wurde am Pegel Magdeburg ein Maximalwert von ca. 5 100 m³/s erreicht [86].

Tab. 3-1 Hydrologische Kennzahlen relevanter Pegel aus [27]

Profil	Einzugsgebiet km ²	MNQ m ³ /s	MQ m ³ /s	MHQ m ³ /s
Elbe/Dresden, km 55,6	53 096	143	395	1 410
Schwarze Elster/Löben	4 327	6,5	19,6	67
Mulde/Bad Döben I	6 171	15,2	63,8	450
Saale/Calbe-Grizhne	23 719	44	115	377
Elbe/Magdeburg, km 326,67	49 942	225	559	1 730

Eine Kategorisierung von Extremhochwässern der Elbe für den Stromabschnitt Dresden (Oberelbe) – Neu Darchau (Mittlere Elbe) wurde von SCHWANDT & HÜBNER [87] vorgenommen. Danach wird unterschieden zwischen Extremereignissen die für die Elbe durchgängig von Bedeutung sind (Typ A), Extremereignissen, die in Teilabschnitten der Elbe auftreten (Typ B), und weiteren bemerkenswerte Ereignissen (Typ C).

Die starke Variation der Durchflüsse an der Messstelle Magdeburg im Jahresverlauf, sowohl bezogen auf die Höhe des Durchflusses als auch auf die Häufigkeit des Auftretens und die Abfolge von Hoch- und Niedrigwasserereignissen, wird in Abb. 3-4 deutlich.

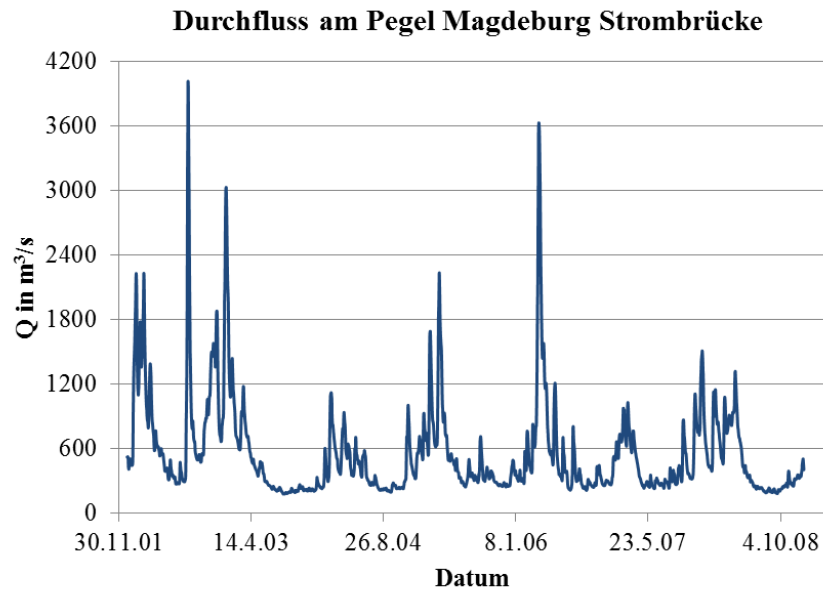


Abb. 3-4 Durchfluss (Q) am Pegel Magdeburg Strombrücke (km 326,67) zwischen 2001 und 2008 (Tagesmittelwerte), Datenquelle: Wasser- und Schifffahrtsverwaltung des Bundes (WSV), bereitgestellt durch die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG)

Von Bedeutung für das Durchflussregime an der Messstelle bei Magdeburg bei Hochwasser ist das Pretziener Wehr. Es dient dem Hochwasserschutz der Städte Schönebeck und Magdeburg, wurde 1875 zum ersten Mal geöffnet und bisher 55 Mal im Winter und 8 Mal im Sommer gezogen. Die letzte Öffnung erfolgte im Juni 2013 (www.pretziener-wehr.de). Das Wehr ist Teil eines 27 km langen Umflutkanals, der 17,2 km oberhalb der Messstelle am rechten Ufer der Elbe abzweigt. Bei Hochwasser können über den Kanal ca. 35 % des ankommenden Wasservolumens umleitet werden (maximaler Durchfluss 1 800 m³/s). Während des Jahrhunderthochwassers der Elbe 2002 waren das ca. 1 000 m³/s, bei einem maximalen Durchfluss (HQ) am Bezugspegel Magdeburg von 4 010 m³/s [88].

Das Öffnen des Pretziener Wehres bei Hochwasser kann neben der Wassermenge auch die Wassergüte an der Messstelle sowie die Beschaffenheit der Böden der angrenzenden Auen beeinflussen, wenn mit der Welle antransportierte Schadstoffe aus dem Gewässer ausge- tragen werden (Abb. 3-5).

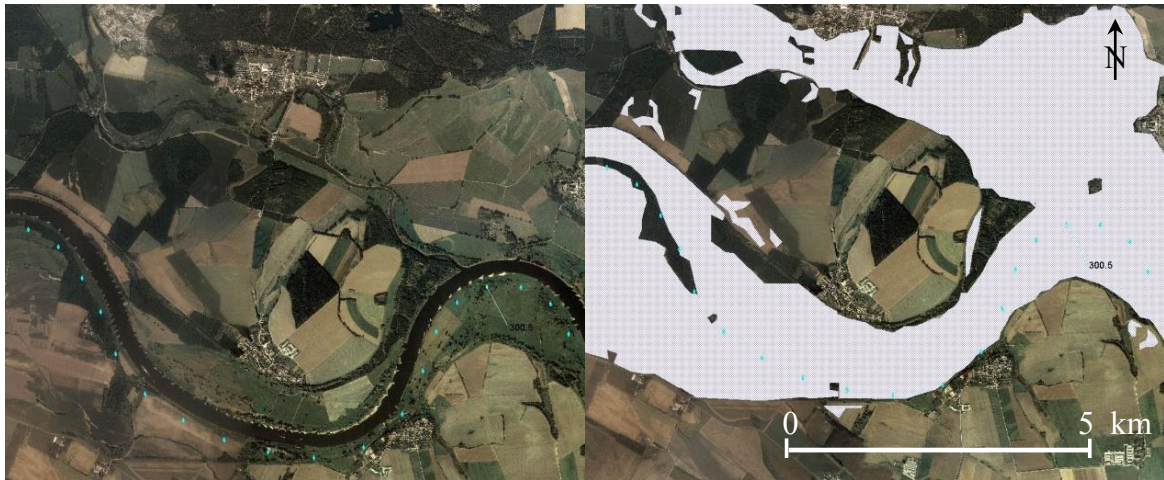


Abb. 3-5 Luftbild des Umflutkanals bei geschlossenem und geöffnetem Pretziener Wehr, linkes Bild: bei $Q = 301 \text{ m}^3/\text{s}$ (Pegel Magdeburg) am 09.06.2000, rechtes Bild: bei $Q = 3\,910 \text{ m}^3/\text{s}$ (Pegel Magdeburg) am 20.08.2002, aus [27]

3.2.2 Morphologie

Oberhalb der Messstelle befinden sich sowohl am linken als auch am rechten Ufer die für die Mittelelbe typischen Buhnenfelder. Zusammen mit den Flussauen stellen sie ihre charakteristischen morphologischen Merkmale dar. Bei Hochwasser können die bei Niedrigwasser in den Buhnenfeldern abgelagerten Feinsedimente erodiert und in den stromab gelegenen Auen wieder abgelagert werden [32].

Buhnen sind die Uferzonen begrenzende, regulierende Seitenstrukturen. Ihr Bau erfolgte mit dem Ziel, den Hauptteil des Durchflusses in Richtung Strommitte zu leiten, um hier einen höheren Wasserstand zu erreichen. Konstruktionsbedingt existieren in einem Buhnenfeld Bereiche unterschiedlicher Strömungsrichtung und -geschwindigkeit [89 – 91]. In der Folge bilden sich Ablagerungen partikulärer Stoffe unterschiedlicher Mächtigkeit und Zusammensetzung aus. Bevorzugte Bereiche mit Feinsedimentablagerungen sind im Zentrum walzenförmiger Strömungen anzutreffen, wo die Strömungsgeschwindigkeit besonders niedrig ist (Abb. 3-6).

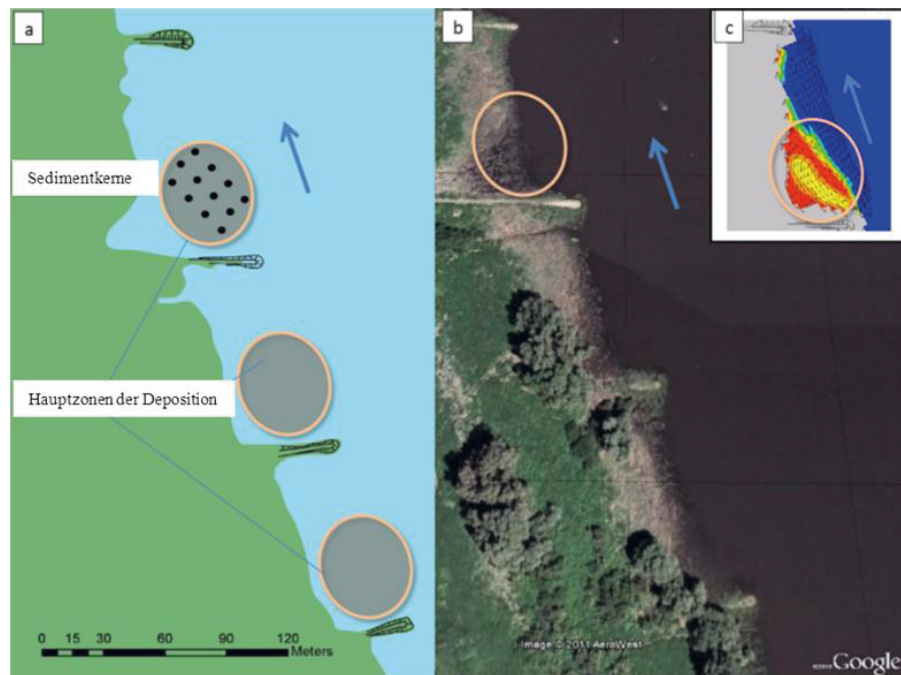


Abb. 3-6 Typische Struktur eines Bühnenfeldes (a) generalisiert und (b) als Luftbild (Google Earth). Die Hauptsedimentationsbereiche von Feinpartikeln sind durch Ellipsen markiert bzw. in (c) visualisiert (Telemac-2D, unveröffentlichte Daten von Büttner, UFZ), nach [34]

3.2.3 Belastungssituation

Die Wasserbeschaffenheit an der Messstelle wird hauptsächlich durch Einträge aus dem Oberlauf der Elbe (Tschechische Republik, Dresdener Wirtschaftsregion) sowie Einträge aus den Nebenflüssen Mulde und Saale beeinflusst. Letztere münden 59 km bzw. 27 km oberhalb der Messstelle am linken Ufer in die Elbe ein. Wegen ihrer Lage und ihres geringeren Durchflusses ist die 119,5 km oberhalb der Messstelle am rechten Ufer in die Elbe mündende Schwarze Elster von geringerer Bedeutung für die Wassergüte bei km 318,1.

An der Messstelle bei mittleren Durchflussbedingungen erhobene Daten spiegeln die Belastungssituation der Mittleren Elbe wider. Die Wasserbeschaffenheit der Messstelle bei Hochwasser ist abhängig vom Ursprung des Ereignisses und dem aktuellen Belastungspotenzial der betroffenen Teileinzugsgebiete oberhalb der Messstelle. Bei Niedrigwasser dominiert ein zunehmender Einfluss der Saale, einhergehend mit einem Anstieg der Leitfähigkeit [29, 77]. Detaillierte Abbildungen zur Entwicklung ausgewählter Messgrößen innerhalb der Jahre 1989 und 2010 sind in [83] enthalten.

Fazit Kapitel 3.2:

Der Durchfluss an der Messstelle ist charakterisiert durch eine hohe Variabilität. Einem mittleren Hochwasserdurchfluss von $1\,730\text{ m}^3/\text{s}$ steht ein mittlerer Niedrigwasserdurchfluss von $225\text{ m}^3/\text{s}$ gegenüber.

Von Bedeutung für das Durchflussregime an der Messstelle bei Magdeburg ist das Pretziener Wehr. Als Teil eines 27 km langen Umflutkanals dient es dem Hochwasserschutz der Städte Schönebeck und Magdeburg. Bei Hochwasser können über den Kanal ca. 35 % des ankommenden Wasservolumens umleitet werden

Am linken und rechten Ufer oberhalb der Messstelle befinden sich die für die Mittelelbe typischen Bühnenfelder. Zusammen mit den Flussauen stellen sie ihre charakteristischen morphologischen Merkmale dar. Bei Hochwasser können die bei Niedrigwasser in den Bühnenfeldern abgelagerten Feinsedimente erodiert und in den stromab gelegenen Auen wieder abgelagert werden.

An der Messstelle bei mittleren Durchflussbedingungen erhobene Daten spiegeln die Belastungssituation der Mittleren Elbe wider. Die Wasserbeschaffenheit der Messstelle bei Hochwasser ist abhängig vom Ursprung des Ereignisses und dem aktuellen Belastungspotenzial der betroffenen Teileinzugsgebiete oberhalb der Messstelle. Bei Niedrigwasser dominiert ein zunehmender Einfluss der Saale

Die Belastungsentwicklung an der Messstelle ist vergleichbar mit der Entwicklung im übrigen Einzugsgebiet der Elbe. Heute noch vorhandene Gewässerbelastungen sind nicht rezenter Natur. Neben der Mobilisierung von kontaminierten Altsedimenten aus Stillwasserbereichen bei Hochwasser spielen Einträge von Metallen aus den Nebenflüssen Mulde und Saale eine wichtige Rolle.

4 Material und Methoden

4.1 Probennahmestrategie

Aus der Variabilität der in Abb. 4-1 dargestellten Hochwasserdurchflüsse wird ersichtlich, dass Extremsituationen untereinander bezogen auf ihre Wassergüte schwer zu vergleichen sind. Von entscheidender Bedeutung für die bei Hochwasser transportierten Stoffe ist die hydrologische Vorgeschichte eines Ereignisses. Dazu zählen der Ursprung des Hochwassers im Einzugsgebiet, der Belastungszustand der betroffenen Teileinzugsgebiete zum Zeitpunkt der Entstehung des Hochwassers sowie die Intensität und die zeitliche Abfolge vorausgegangener Hoch- und Niedrigwasserereignisse. Extreme Durchflüsse können z. B. durch eine plötzlich einsetzende Schneeschmelze oder im Ergebnis einer Vb-Wetterlage auftreten. Bei einer Vb-Wetterlage handelt es sich um eine von van Bebbber 1897 klassifizierte besonders gefährliche Zugbahn eines Island-Tiefdruckgebietes [92]. Diese Wetterlage entsteht, wenn Tiefdruckgebiete von ihrem üblichen Weg über das mitteleuropäische Festland abweichen, nach Süden über das warme Mittelmeer umgelenkt und dort mit warmer, sehr feuchter Luft aufgeladen werden. Im weiteren Verlauf ziehen diese Luftmassen am Ostrand der Alpen nach Norden. Dabei kühlen sie sich ab, was ergiebige Niederschläge zur Folge hat.

Da die hydrologische Vorgeschichte eines Hochwassers in der Regel von Ereignis zu Ereignis verschieden ist, sind Untersuchungen bei Hochwasser so zu konzipieren, dass sie zumindest auf einer vergleichbaren Probennahmestrategie basieren.

Die Probennahmestrategie bei hydrologischen Extremen muss auf die den Stofftransport in den oberhalb der Messstelle gelegenen Teileinzugsgebieten bestimmenden, hydrologischen und morphologischen Bedingungen zugeschnitten sein.

Im Fall der Mittleren Elbe, mit Bühnenfeldern und Auen als charakteristische morphologische Merkmale, muss diese Strategie die einsetzende Sedimenterosion im Verlauf der sich aufbauenden Hochwasserwelle berücksichtigen [19, 27, 28]. Für den Beginn der Erosion der in den Bühnenfeldern abgelagerten Sedimente existieren regional spezifische Erosionsschwellwerte des Durchflusses, die für jede Messstelle ermittelt werden müssen [33].

4.1.1 Wasseruntersuchungen

Der Erosionsschwellwert des Durchflusses (Q_s) für den Beginn der Erosion oberhalb der Messstelle Magdeburg abgelagerter Sedimente wurde empirisch ermittelt [27]. Er liegt bei ca. $800 \text{ m}^3/\text{s}$. In Abb. 4-1 ist der Verlauf der Durchflüsse nach Überschreitung dieses Wertes für zwischen 2002 und 2008 aufgetretene Hochwasserereignisse dargestellt. Aus der langfristigen Durchflussentwicklung an der Messstelle Magdeburg (Abb. 3-4) geht hervor, dass sich die jeweiligen Hochwasserereignisse von Jahr zu Jahr bezüglich ihrer Dauer und Intensität voneinander unterscheiden. Der in Abb. 4-1 dargestellte Anstieg der Durchflusskurven nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes des Durchflusses (Q_s) ist jedoch annähernd vergleichbar.

Die aus dem vergleichbaren Anstieg der Durchflüsse nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes resultierende vergleichbare Verdünnung der in der fließenden Welle transportierten Stoffe stellt die wichtigste Grundlage für eine Vergleichbarkeit von Hochwässern unterschiedlicher hydrologischer Vorgeschichte bezogen auf ihre Wassergüte dar.

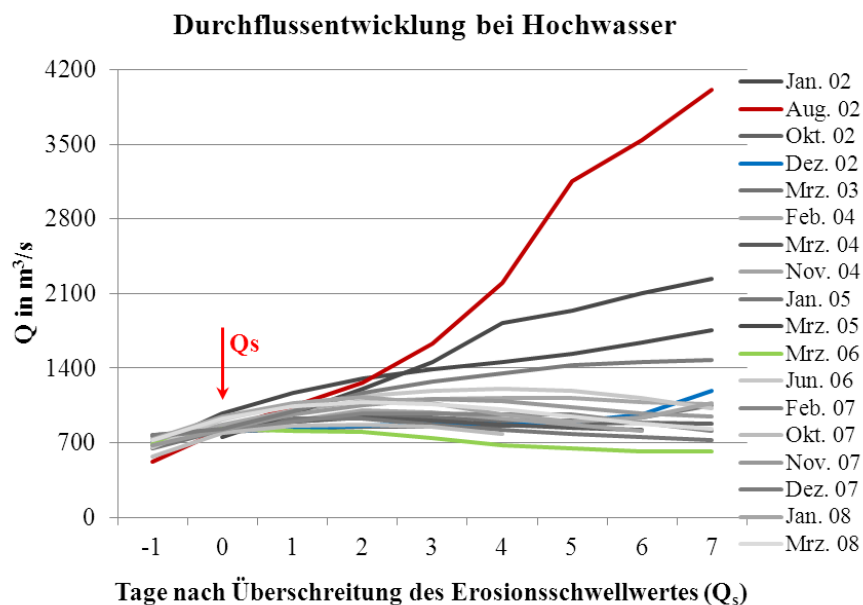


Abb. 4-1 Tagesmittelwerte des Durchflusses (Q) nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes (Q_s) für Hochwasserereignisse zwischen 2002 und 2008, Pegel Magdeburg Strombrücke (km 326,67)

Alle in dieser Arbeit diskutierten Hochwasseruntersuchungen (1995, 2002, 2005 und 2006) erfolgten erstmals basierend auf einer vergleichbaren Probennahmestrategie. Diese war auf die Erfassung der Sedimenterosion am Beginn eines Hochwasserereignisses ausgerichtet. Nach Überschreitung eines Durchflusses von $800 \text{ m}^3/\text{s}$ am Pegel Magdeburg Strombrücke wurden täglich Stichproben (Schöpfproben) gezogen und im Labor nach vergleichbaren Methoden analysiert.

4.1.2 Sedimentuntersuchungen

Die Sedimentprobennahme sollte auf die Erfassung der in den Bühnenfeldern abgelagerten, bei Hochwasser remobilisierbaren Feinsedimentablagerungen ausgerichtet sein. Der Hauptsedimentationsbereich für Feinsedimente wurde für das in der Arbeit betrachtete Bühnenfeld von PROHASKA et al. [24] bestimmt.

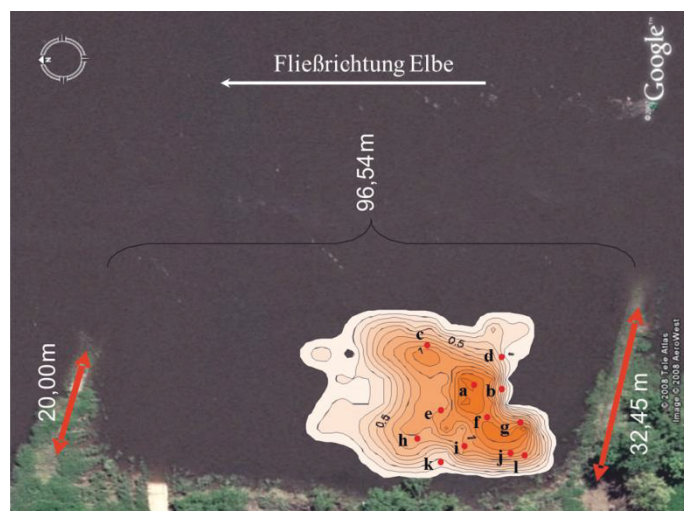


Abb. 4-2 Bühnenfeld der Elbe bei Strom-km 319,5 links mit Lage der Hauptsedimentationszone für Feinsedimente und Lage der Probennahmestellen, modifiziert nach [93], zunehmende Farbintensität entspricht zunehmender Ablagerung

Im Hinblick auf die Repräsentativität einer Sedimentprobennahme spielt neben dem Ort der Entnahme der Sedimente im Bühnenfeld, der für die Probennahme gewählte Zeitpunkt eine wichtige Rolle. So wurde nachgewiesen [62], dass sich stabile Verhältnisse der Sedimentdeposition frühestens zwei bis drei Monate nach einem vorausgegangenen Hochwasserereignis ausbilden. Daher wurden bei Niedrigwasser im Juni 2008 in Zusammenarbeit mit Kollegen des Instituts für Wasserbau der Universität Stuttgart 12 Sedimentkerne

(Durchmesser 10 cm, bis 50 cm tief) aus dem Bereich der Feinsedimentablagerungen (Abb. 4-2) entnommen und in 5 cm-Segmente geteilt. In den Segmenten wurde der Gehalt an Metallen bestimmt [34]. Für den gewählten Zeitpunkt der Probennahme kann, abgesehen von kurzzeitigen Störungen bei Aufwirbelung von Sediment durch Sog- und Wellenschlag durch die Schifffahrt [19], davon ausgegangen werden, dass sich ein Gleichgewicht zwischen Sedimentations- und Erosionsprozessen eingestellt hatte.

4.1.3 Auswahl der Messgrößen

Die Auswahl der Untersuchungsparameter ist ein wesentlicher Teil der Messstrategie. Bezogen auf den Konzentrationsverlauf der untersuchten Metalle während der Hochwasserwelle war sie darauf gerichtet

- Extremwerte im Konzentrationsverlauf nicht als Ausreißer zu eliminieren, sondern als Indikatoren zum besseren Verständnis des Gewässersystems/Einzugsgebiets zu nutzen und
- aus dem zeitgleichen Auftreten von Extremwerten bestimmter Parameter auf gemeinsame Eigenschaften dieser Metalle, z. B. ähnliches Transportverhalten oder gemeinsame Quellen im Einzugsgebiet zu schließen.

Zur Unterscheidung der hochwasserbedingten Konzentrationserhöhungen von probennahmebedingten oder auf Zufallsfehler zurückzuführende erhöhte Messwerte wurden, neben den für das Sedimentmanagement im Einzugsgebiet der Elbe relevanten Metallen As, Cd, Cu, Hg, Pb und Zn [18], weitere Parameter [94] bestimmt. Für die noch nicht veröffentlichten Untersuchungen des Frühjahrshochwassers 2006 waren das

- Al, Fe, Mn und Ti - als typische Boden-/Sedimentbestandteile [33],
- Cr - als Parameter, dessen Eintrag vor 1989 vor allem auf Einträge aus der Lederindustrie zurückzuführen war [94], dessen aktueller Eintrag überwiegend durch die Erosion von Sedimenten verursacht wird [4],
- Ni und U - als typische Begleitelemente des Altbergbaus, deren aktuelle Einträge hauptsächlich über Entwässerungssysteme des Altbergbaus [95, 96] und das Grundwasser [4] erfolgen,
- B - als Indikator für Abwassereinflüsse [97 – 99],
- Cl⁻ - als Indikator für Salzeinflüsse [5, 77],

- Suspendierte partikuläre Stoffe - als Erosionsindikatoren [19],
- Partikelgröße - zur Abschätzung des Feinpartikelanteils innerhalb der suspendierten partikulären Stoffe [40].

Um zu überprüfen, ob die bei Hochwasser auftretenden Maximalkonzentrationen der Metalle in der Wasserphase sich in Veränderungen der Metallgehalte im Vertikalprofil der Sedimentkerne des 2008 beprobten Bühnenfeldes widerspiegeln, wurden zusätzlich die Gehalte ausgewählter Metalle (As, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) im Sediment bestimmt [34].

Fazit Kapitel 4.1:

Extremereignisse sind auf Grund ihrer unterschiedlichen hydrologischen Vorgeschichte schwer zu vergleichen. Die Wassergüte großer Flüsse bei Hochwasser wird u. a. geprägt durch den Ursprung des Ereignisses im Einzugsgebiet, den Belastungszustand der betroffenen Teileinzugsgebiete zum Zeitpunkt der Entstehung des Hochwassers sowie die Intensität und die zeitliche Abfolge vorausgegangener Extremereignisse.

Die Messstrategie muss auf die oberhalb einer Messstelle vorherrschenden hydrologischen und morphologischen Bedingungen zugeschnitten sein. In der Mittleren Elbe ist die einsetzende Sedimenterosion im Verlauf der sich aufbauenden Hochwasserwelle zu erfassen. Hierfür existieren regional spezifische Erosionsschwellwerte des Durchflusses. Für die Messstelle Magdeburg liegt dieser Wert bei ca. 800 m³/s. Nach Überschreitung dieses Wertes ist der Anstieg der Durchflusskurven unterschiedlicher Hochwässer annähernd vergleichbar, was eine vergleichbare Verdünnung der in der fließenden Welle transportierten Stoffe zur Folge hat. Das bildet die Grundlage für eine Vergleichbarkeit der Wassergüte von Hochwässern unterschiedlicher hydrologischer Vorgeschichte. Zur Überprüfung der Plausibilität der nach Anwendung dieser Strategie erhaltenen Ergebnisse ist ein Vergleich mit der Kontamination bei Niedrigwasser entnommener Sedimentkerne sinnvoll. Die Entnahmestelle sollte dabei in der Hauptsedimentationszone für Feinsedimente eines Bühnenfeldes liegen. Die Probennahme selbst sollte zeitlich gesehen frühestens 2 – 3 Monate nach einem Hochwasser erfolgen.

Bei der Festlegung des Messprogrammes ist, neben der Untersuchung von Metallen mit Bedeutung für das Sedimentmanagement, die Einbeziehung zusätzlicher Parameter mit Indikatorfunktion im Hinblick auf Quellen, Transport und Verbleib der Metalle im Einzugsgebiet sinnvoll.

4.2 Methodik

4.2.1 Wasseruntersuchungen

Die Analyse der Wasserproben wurde mit Ausnahme der Bestimmung der Konzentration der suspendierten partikulären Stoffe und ihrer Partikelgrößenverteilung von der Zentralen Gewässeranalytik des UFZ am Standort Magdeburg vorgenommen. Die Methode der Partikelgrößenbestimmung in Oberflächenwasser wurde durch mich neu etabliert [100] und in das Parameterspektrum der Hochwasseruntersuchungen aufgenommen.

4.2.1.1 Probenvorbehandlung

Die Abtrennung der suspendierten partikulären Stoffe erfolgte mittels Vakuumfiltration (200 mbar) über Whatman[®] GF/F Glasfaserfilter (47 mm, nominelle Porenweite 7 µm).

Die Chlorid-Bestimmung erfolgte nach Abtrennung der Partikel über Spritzenvorsatzfilter der Firma Merck Millipore (< 0,45 µm, Typ Minisart[®]).

Metalle wurden in der homogenisierten Gesamtprobe sowie nach Filtration < 0,45 µm und < 0,02 µm analysiert. Die Abtrennung der Fraktion < 0,45 µm erfolgte analog der Chlorid-Bestimmung. Für die Filtration < 0,02 µm wurden Whatman[®]-Filter Typ Anotop[®] 25 Plus verwendet. Als Spritzen kamen Omnifix-Spritzen (20 mL, Luer Lock) der Firma Braun zum Einsatz. Zur Bestimmung der Metalle wurden die filtrierte und unfiltrierte Proben mit 10 mL Salpetersäure (65 % Suprapur[®], Firma Merck) pro Liter Probe angesäuert. Die Analyse der unfiltrierten Proben erfolgte nach HNO₃/H₂O₂ Mikrowellenaufschluss.

Wegen der geringen Konzentrationen an gelöstem Quecksilber in der Elbe erfolgte die Bestimmung von Hg lediglich in der homogenisierten Gesamtprobe. Vor Entnahme der Proben wurden jeweils 10 mL Stabilisator (Kaliumdichromat 0,5 %ig in HNO₃ 32,5 %ig Suprapur[®]) pro Liter Probe vorgelegt.

4.2.1.2 Analytik

Zur Charakterisierung der suspendierten partikulären Stoffe (SPM) werden nachfolgend die Begriffe Trockenrückstand (TR), Glührückstand (GR) und Glühverlust (GV) der abfiltrierbaren Stoffe verwendet. Die Bestimmung der einzelnen Parameter erfolgte nach DIN [101]. Die gewählte Bezeichnung orientiert sich an den in einer Studie zur Vergleichbarkeit des an der Mittelbebe erhobenen Datenmaterials nach einheitlichen gemeinsamen Kriterien [102] verwendeten Begriffen.

Für die Bestimmung des Trockenrückstands wurde der nach Filtration erhaltene Rückstand zwei Stunden im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet, zur Bestimmung des Glührückstandes vier Stunden bei 500 °C geglüht [101]. Die Berechnung der Parameter TR und GR erfolgte nach Differenzwägung zwischen beladenem und vorgeglühtem nicht beladenem Filter, unter Berücksichtigung des Filtrationsvolumens. Aus der Differenz von Trockenrückstand und Glührückstand kann der Glühverlust berechnet werden, der näherungsweise den organischen Anteil innerhalb der abfiltrierbaren Stoffe widerspiegelt.

Zur Erfassung des Feinpartikelanteils innerhalb des SPM wurden Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung [100] im Messbereich von 2 – 200 µm (optische Einzelpartikelbewertung, Laserlicht) bestimmt.

Die Konzentration der Chloridionen wurde mittels Ionenchromatographie analysiert. Die Analyse der Metallkonzentrationen erfolgte mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bzw. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS). Eine Übersicht über die für die Untersuchung der jeweiligen Parameter verwendeten Bestimmungsmethoden aus [103] wird in Anlage 10.1 gegeben.

4.2.2 Sedimentuntersuchungen

Die Analyse der Metallgehalte der Sedimentkerne erfolgte im UFZ-Department Analytik in Leipzig. Es wurden die für das Management kontaminierter Sedimente im Einzugsgebiet der Elbe im Fokus stehenden Metalle As, Pb, Cu, Ni, Hg und Zn und Ni analysiert.

4.2.2.1 Probenvorbereitung

Die gezogenen Sedimentkerne wurden in 5 cm-Segmente geteilt, < 2 mm gesiebt, eingefroren, gefriergetrocknet, gemörsert und für die sich anschließende Analyse zu Tabletten gepresst.

Zur Herstellung der Tabletten wurden 4 g der getrockneten und gemahlenen Probe mit 0,9 g Wachs gemischt. Die Mischung wurde in eine Pressform gefüllt und mit einer hydraulischen Presse zu einer Tablette (Durchmesser ca. 32 mm) verdichtet.

4.2.2.2 Analytik

Die Tabletten wurden mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDXRF, XLAB 2000, Spectro Instruments) untersucht [104].

Fazit Kapitel 4.2:

Im Wasser wurden die Konzentrationen der Chloridionen, verschiedener Metalle sowie von Trockenrückstand, Glührückstand und Partikelgrößenverteilung der suspendierten partikulären Stoffe bestimmt.

Probenvorbereitung, -aufbereitung und -analyse der Wasserproben erfolgten unter Verwendung herkömmlicher Techniken. Die Konzentrationen der Metalle wurden mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bzw. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) bestimmt.

Zusätzlich wurden in 5 cm-Segmente geteilte Sedimentkerne < 2 mm gesiebt, gefriergetrocknet, gemörsert und für die anschließende Analyse zu Tabletten gepresst. Die analytische Bestimmung der Metallgehalte der Sedimente erfolgte mittels energiedispersiver (EDXRF) Röntgenfluoreszenzanalyse.

4.3 Chemometrische Aus- und Bewertung

Die Anwendung mathematischer und statistischer Methoden u. a. zur Aufklärung und Darstellung komplexer chemischer Zusammenhänge innerhalb von Datensätzen bezeichnet man als Chemometrik. Als Teildisziplin der Chemie findet sie zunehmend Eingang in die Umweltanalytik [105 – 107], insbesondere im Rahmen der wissenschaftlichen Versuchsplanung, der Hypothesenbildung oder, wie in der vorliegenden Arbeit, zur Bestätigung/Widerlegung einer aus empirisch gewonnenen Informationen abgeleiteten Hypothese.

4.3.1 Wasseruntersuchungen

Zur Darstellung der Ergebnisse der Wasseruntersuchungen wurden sowohl deskriptive Methoden (Tabellen, Diagramme, Box-Whisker-Plots) als auch Methoden der multivariaten Statistik (Clusteranalyse, Faktorenanalyse) herangezogen. Die Durchführung der statistischen Analysen erfolgte unter Nutzung des Programmpakets STATISTICA Version 12 [108].

4.3.1.1 Deskriptive Methoden

Die empirisch erhobenen Daten wurden als Konzentrations-Zeit-Diagramme und, wegen der Bedeutung der bei Hochwasser auftretenden Extremwerte, als auf die Maximalkonzentration des betreffenden Parameters normierte Werte dargestellt.

Box-Whisker-Plots ermöglichen die übersichtliche Darstellung von Bereichen und Verteilungseigenschaften von Werten einer Variablen. Zur Veranschaulichung der Streuung innerhalb der Datenmenge wurde die in Abb. 4-3 dargestellte Form gewählt. Dabei wird der Wertebereich zwischen Minimum und Maximum durch eine Verbindungslinie (Whisker) gekennzeichnet. Als Maß für die zentrale Tendenz der Stichprobe wurde der Median gewählt. Er ist der Wert der Stichprobe, bei dem 50 % der Ergebnisse oberhalb und 50 % der Ergebnisse unterhalb dieses Wertes liegen. Eine weitere Form der Darstellung des Wertebereiches ist die Angabe des 25 %- bzw. 75 %-Perzentils der Verteilung. Das p %-Perzentil einer Verteilung ist eine Zahl x_p , die angibt, dass ein Anteil von p % der

Werte der Grundgesamtheit kleiner oder gleich dieser Zahl x_p sind. Folglich ist das 25 %-Perzentil der Wert, unter dem 25 % der Werte liegen und das 75 %-Perzentil der Wert, unter dem 75 % der Werte der Variablen liegen. Um einen Überblick zu erhalten, wie sich die Einzeldaten im Unterschied zu den Spitzenkonzentrationen über den Wertebereich der Box verteilen, wurden die Originaldaten mit abgebildet.

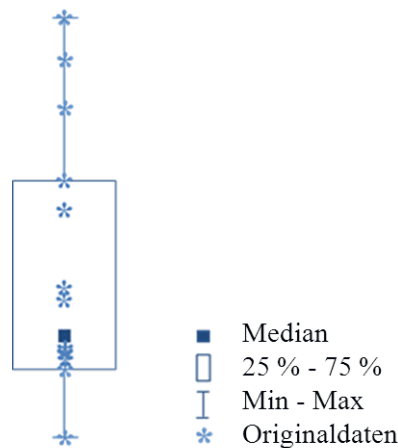


Abb. 4-3 Generalisierter Box-Whisker-Plot mit Angabe der gewählten Verteilungseigenschaften

4.3.1.2 Multivariate Methoden

Innerhalb eines Datensatzes können die jeweiligen Merkmale (Messgrößen) in unterschiedlichen Bereichen (Konzentrationsniveaus) und Streubreiten (Werteschwankungen) vorliegen und damit die Ergebnisse bestimmter statistischer Auswerteverfahren beeinflussen [109]. Das erfordert oftmals eine spezielle Datenvorbehandlung.

Vor Durchführung der Cluster- und Faktorenanalyse wurde daher eine Autoskalierung der in unterschiedlichen Größenordnungen vorliegenden Originaldaten nach Gleichung 4.1 vorgenommen.

$$x'_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j} \quad \text{mit } i = 1, \dots, n; j = 1, \dots, m \quad (4.1)$$

Bezogen auf eine Matrix \mathbf{X} , bestehend aus m Merkmalen und n Objekten, werden die Daten der Objekte i für das Merkmal j autoskaliert. Dabei sind \bar{x}_j der Mittelwert und s_j die Standardabweichung der Daten des Merkmals j der Matrix. Die neu gebildete Datenmatrix

ist unabhängig von der Maßeinheit der Merkmale. Für die neu erhaltenen Zahlen x'_{ij} ist der Mittelwert des jeweiligen Merkmals gleich Null und die Standardabweichung gleich Eins. Durch Überführung aller Merkmale in einen vergleichbaren Maßstab wird der Einfluss unterschiedlicher Maßeinheiten auf das Ergebnis eliminiert.

Die Anwendung einiger multivariater Verfahren setzt das Vorliegen normalverteilter Daten voraus. Während die meisten Clusterverfahren eine Normalverteilung nicht zwingend voraussetzen [109], ist vor Nutzung der Faktorenanalyse eine Prüfung des Datensatzes auf das Vorliegen einer Normalverteilung erforderlich.

Prüfung auf Normalverteilung

Die für die jeweiligen Metalle gemessenen Konzentrationen wurden einer Prüfung auf Normalverteilung unterzogen. Die Überprüfung der Normalverteilung kann mittels grafischer (z. B. Boxplots, Histogramme) und statistischer Methoden vorgenommen werden. Nach SCHMIDT [110] gibt es ca. 40 statistische Testverfahren zur Prüfung auf Normalverteilung. Ihre wichtigsten können in drei Gruppen zusammengefasst werden (Abb. 4-4). Die in dieser Arbeit verwendeten Tests sind in der Abbildung blau unterlegt.

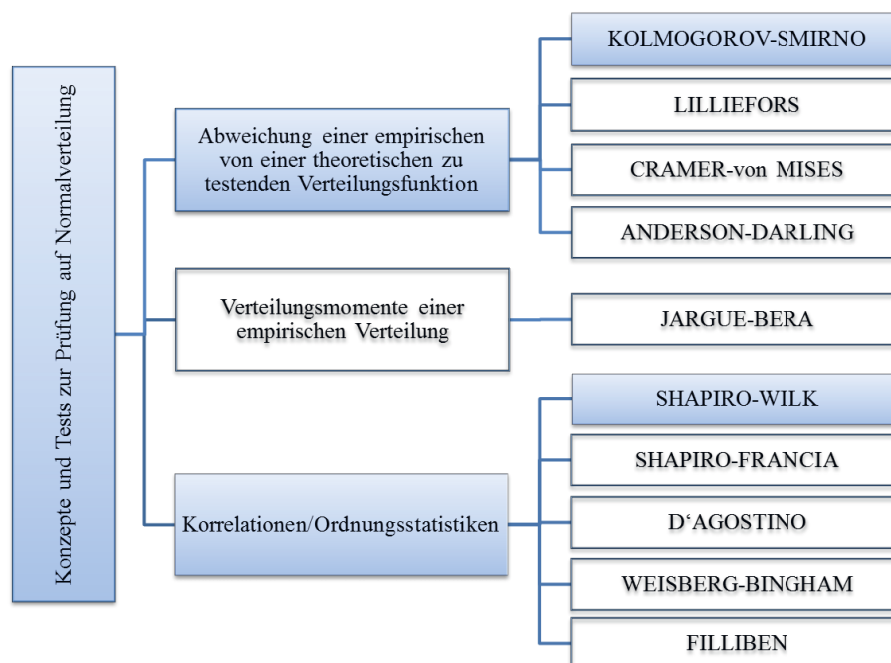


Abb. 4-4 Häufig verwendete Normalverteilungstests und ihnen zu Grunde liegende Konzepte, nach [110]

In Abhängigkeit von Stichprobengröße und empirischer Verteilung der Daten führen verschiedene Testmethoden oft zu unterschiedlichen Ergebnissen bezüglich der Ablehnung der Hypothese einer Normalverteilung. Nach [110] wird dem SHAPIRO-WILK-Test die größte Zuverlässigkeit und Güte zugeschrieben. Diese Aussage wurde durch Untersuchungen von [111] bestätigt. Danach wies der SHAPIRO-WILK-Test die höchste Güte auf, gefolgt von ANDERSON-DARLING-Test, LILLIEFORS-Test und KOLMOGOROV-SMIRNOV-Test. Ein Nachteil des SHAPIRO-WILK-Tests ist die Möglichkeit der Ablehnung der Annahme einer Normalverteilung beim Vorhandensein von Ausreißern [112]. Allen vier getesteten Methoden wird eine geringere Zuverlässigkeit im Falle von kleinen Stichproben nachgesagt [111]. Ein sehr häufig angewendeter Test ist der Chi-Quadrat-Test. Die χ^2 -Verteilung ist eine stetige Verteilung über die Menge der positiven reellen Zahlen, die als Verteilung der Summe der quadrierten Zufallsvariablen definiert ist. Voraussetzung für diesen Test ist eine genügend große Anzahl ($n > 50$) diskreter Messungen [113]. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, wird oft der KOLMOGOROV-SMIRNOV-Test empfohlen [110, 113].

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Prüfung der Daten auf Normalverteilung (univariat) exemplarisch anhand des KOLMOGOROV-SMIRNOV-Tests (geringste Güte nach [111]) sowie des SHAPIRO-WILK-Tests (höchste Güte nach [111]). Zur Durchführung der Tests wurde das Programmpaket STATISTICA 12 [108] genutzt. Nachfolgend sollen beide Tests kurz erläutert werden.

In beiden Verfahren wird eine Annahme der Wahrscheinlichkeit einer Normalverteilung (Nullhypothese H_0) der Zufallsvariablen mit dem jeweiligen Test auf Korrektheit überprüft. Der Nullhypothese wird eine Alternativhypothese H_1 gegenübergestellt. Ein Maß für die Glaubwürdigkeit der Nullhypothese ist der p -Wert. Je kleiner der p -Wert, desto unwahrscheinlicher ist die Gültigkeit von H_0 , desto wahrscheinlicher wird die Gültigkeit der Alternativhypothese H_1 . Eine Nichtablehnung der Nullhypothese (Normalverteilung) darf jedoch nicht mit der Richtigkeit der Hypothese des Vorliegens einer Normalverteilung der Zufallsvariablen gleichgesetzt werden. In der Regel wird bei einem p -Wert $> 0,05$ die Nullhypothese nicht verworfen.

KOLMOGOROV-SMIRNOV-Test

Beim KOLMOGOROV-SMIRNOV-Test wird die Anpassung einer empirischen Verteilung $F_n(x)$ der Zufallsvariable X an eine theoretische Verteilung $F^{(0)}(x)$ geprüft. Das Konzept des Tests besteht darin, dass die Abweichung der empirischen von der theoretischen Verteilung mittels einer Teststatistik gemessen wird [110]. Dabei wird die maximale Differenz zwischen der angenommenen kumulativen Dichtefunktion und der zu untersuchenden Stichprobe zur Entscheidung darüber genutzt, ob die Stichprobe zur Verteilung gehört oder nicht. Für die Teststatistik D einer Stichprobe mit n Beobachtungen gilt

$$D = \max_x |F^0(x) - F_n(x)| \sim D(n) \quad (4.2)$$

Die Stichproben-Verteilungsfunktion $F_n(x)$ ist eine Treppenfunktion. Im KOLMOGOROV-SMIRNOV-Test wird angenommen, dass die theoretische Verteilung $F^{(0)}(x)$ normalverteilt ist und der Mittelwert \bar{x} und die Standardabweichung σ bekannt sind [111]. Für den Fall, dass \bar{x} und σ aus empirischen Daten geschätzt werden müssen, hat LILLIEFORS eine Anpassung an den Test vorgeschlagen [114]. Überschreitet der Wert von D einen in der Literatur für den KOLMOGOROV-SMIRNOV-Test vorgegebenen kritischen Wert d wird die Hypothese der Normalverteilung abgelehnt. Beispielsweise wurde von [115] für $p = 0,05$ und $n = 20$ der Wert von d mit 0,294 berechnet.

SHAPIRO-WILK-Test

Der SHAPIRO-WILK-Test beruht auf dem Vergleich der quadrierten Korrelationskoeffizienten der empirischen und theoretischen Verteilungsquantile. Dabei werden die empirisch ermittelten Ergebnisse der Variablen zunächst in eine Rangfolge gebracht und den zu erwartenden Ergebnissen einer zu testenden theoretischen Verteilung gegenübergestellt [110]. In der Teststatistik W stellt X_i den Vektor der Zufallsvariablen dar und $X_{(i)}$ den dazugehörigen Vektor der in Rangfolge gebrachten Variablen, mit

$$W = \frac{(\sum_{i=1}^n a_i x_{(i)})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4.3)$$

Berechnungen und tabellarische Übersichten für den in Gleichung 4.3 enthaltenen Gewichtsvektor a_i sind in [116] aufgeführt. W_a ist von der Größe der Stichprobe und dem

gewählten Signifikanzniveau abhängig. Nimmt W kleine Werte an oder unterschreitet einen kritischen Wert W_α muss die Hypothese der Normalverteilung verworfen werden [110]. Angaben über kritische Werte von W_α in Abhängigkeit der Stichprobengröße sind ebenfalls in [116] sowie [117] enthalten. Beispielsweise liegt W_α nach Angaben von [117] für $p = 0,05$ und $n = 20$ bei 0,904.

Die Ergebnisse der Prüfung auf Normalverteilung nach KOLMOGOROV-SMIRNOV und SHAPIRO-WILK sind in Anlage 10.2 dargestellt. Die Hypothese der Normalverteilung der Metallkonzentrationen wurde vom KOLMOGOROV-SMIRNOV-Test für 23,1 % der Variablen (B, Cr, U) und vom SHAPIRO-WILK-Test für 76,9 % der Variablen (Al, B, Cr, Hg, Mn, Fe, Ni, Pb, Ti, U, Zn) zurückgewiesen. Nach Logarithmierung der Konzentrationen der in der Stichprobe gemessenen Metalle wurde die Hypothese der Normalverteilung vom KOLMOGOROV-SMIRNOV-Test für keine der Variablen und vom SHAPIRO-WILK-Test nur noch für 15,4 % der Variablen (B, U) abgelehnt.

Clusteranalyse

Das Auffinden und Visualisieren von Strukturen in mehrdimensionalen Datensätzen ist mit Hilfe der Clusteranalyse möglich. Dabei werden die Objekte der untersuchten Grundgesamtheit anhand ihrer mehrdimensionalen Ähnlichkeit klassifiziert. Die Ähnlichkeitsmaße der Objekte werden genutzt, um über die Gesamtheit ihrer Merkmalsausprägungen (Muster) eine Klassifizierung durchzuführen. Im Ergebnis erfolgt eine Unterteilung der Objektmenge eines Datensatzes in homogene Klassen (Cluster). Objekte innerhalb eines Clusters zeichnen sich durch ähnliche Muster aus. Objekte verschiedener Klassen unterscheiden sich deutlich voneinander. Die Darstellung der Ähnlichkeiten der Objekte in dem durch die Merkmale aufgespannten Raum erfolgt im Dendrogramm [109].

Ein Überblick über verschiedene Verfahren der Clusteranalyse [118] wird in Abb. 4-5 gegeben. In dieser Arbeit wurde eine hierarchisch agglomerative Clusteranalyse nach WARD mit quadrierten EUKLIDischen Distanzen als Distanzmaß sowohl für die Probennahmetage (18 Fälle) als auch für die Untersuchungsparameter (17 Variablen) durchgeführt. Die Herangehensweise in dieser Arbeit ist der Abbildung blau unterlegt und soll nachfolgend näher erläutert werden.

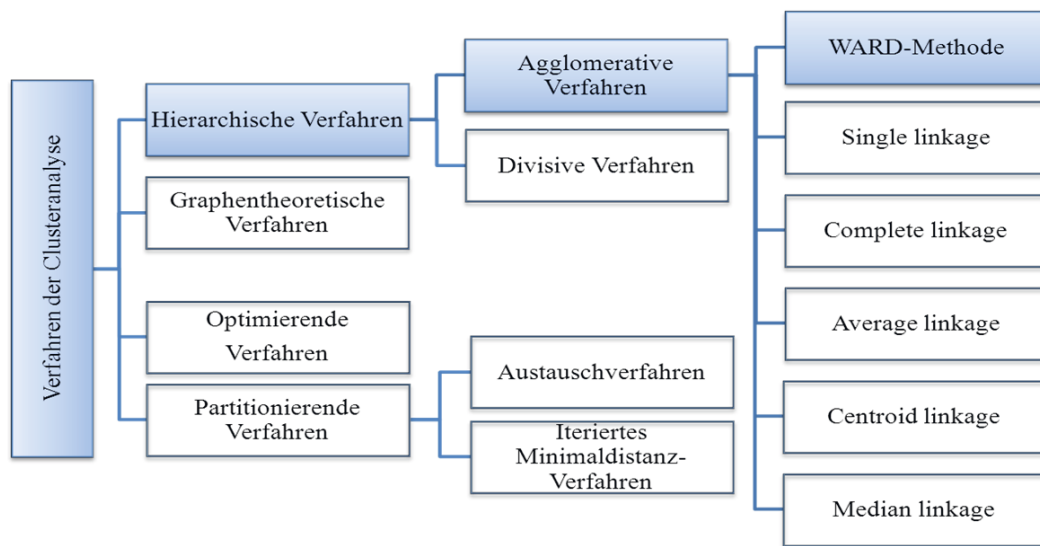


Abb. 4-5 Häufig verwendet Verfahren der Clusteranalyse, modifiziert nach [118]

Die hierarchische Clusteranalyse ist ein distanzbasiertes Verfahren. Als erster Schritt ist eine Entscheidung über die Wahl eines Ähnlichkeits- bzw. Distanzmaßes zu treffen. Der Abstand d_{ik} zwischen zwei Objekten O_i und O_k in dem durch die Merkmale aufgespannten m -dimensionalen Raum kann allgemein durch die MINKOWSKI-Metrik (4.4) beschrieben werden [119].

$$d_{ik} = \sqrt[C]{\sum_{j=1}^m |x_{ij} - x_{kj}|^C} \quad (4.4)$$

In der Gleichung beschreibt m die Anzahl der Merkmale und j den Index des Merkmals. C ist ein spezieller Parameter für die Art des Abstands. Von praktischer Bedeutung sind die Spezialfälle $C = 1$ und $C = 2$ der MINKOWSKI-Gleichung [120]. Im ersten Fall werden die Differenzen zwischen den Objekten O_i und O_k variablenweise summiert. Die auf diese Art berechnete Distanz wird auch als Manhattan- oder City-Block-Abstand bezeichnet [120].

Für $C = 2$ erhält man die EUKLIDISCHE Distanz. Sie ist die geometrische (kürzeste) Distanz zwischen den im Raum befindlichen Objekten O_i und O_k . Eine stärkere Gewichtung

weit auseinander liegender Objekte (i, k) wird durch die Verwendung quadrierter EUKLIDischer Distanzen erreicht, berechnet nach

$$d_{ik}^2 = \sum_{j=1}^m (x_{ij} - x_{kj})^2 \quad (4.5)$$

Im Ergebnis wird aus der ursprünglichen Datenmatrix \mathbf{X} eine Abstandsmatrix \mathbf{D} .

Nach Auswahl eines Distanzmaßes ist eine Entscheidung über den zu verwendeten Fusionierungsalgorithmus zu treffen, nach dem die Zuordnung der Objekte zu Clustern erfolgen soll. Innerhalb der hierarchischen Verfahren wird zwischen divisiven und agglomerativen Techniken unterschieden. Bei divisiven Techniken gehören zu Beginn alle Objekte einem großen Cluster an und werden schrittweise nacheinander getrennt. Bei agglomerativen Techniken werden nicht gruppierte Objekte schrittweise zusammengefasst. Dabei werden immer weitere Objekte zu einem neuen Cluster fusioniert, bis ein letzter großer Cluster entsteht, der alle Objekte enthält.

Innerhalb der agglomerativen Fusionierungsalgorithmen werden leicht interpretierbare Ergebnisse mit der WARD-Methode erhalten [119]. Die WARD-Methode basiert auf einem varianzanalytischen Ansatz zur Berechnung der Distanzen zwischen Clustern. Nach Zusammenfassung von zwei Objekten A und B zu einem neuen Objekt (Cluster) K wird der Abstand zu allen anderen Objekten (Clustern) i nach Gleichung 4.6 aktualisiert [109].

$$d_{Ki}^2 = \frac{n_A + n_i}{n + n_i} d_{Ai}^2 + \frac{n_B + n_i}{n + n_i} d_{Bi}^2 - \frac{n_i}{n + n_i} d_{AB}^2 \quad (n = n_A + n_B) \quad (4.6)$$

Dabei wird versucht, die Summe der Quadrate für je zwei beliebige (hypothetische) Cluster, die bei jedem Fusionsschritt erzeugt werden können, zu minimieren [108].

Faktorenanalyse

Die Faktorenanalyse ist ein mathematisches Verfahren, das auf

- das Zurückführen von Strukturen und Zusammenhängen innerhalb der Variablen (m) eines Datensatzes auf einfachere Zusammenhänge (Merkmalsbereiche oder Faktoren) und

- die Interpretation der gefundenen Faktoren (k_F) zur Beschreibung von Merkmalen bzw. Objekten (n) abzielt [121].

Sie gilt deshalb als Datenreduktionsmethode [108].

Die einfache Beschreibung der Beziehung zwischen Zufallsvariablen x_i ($i = 1, \dots, m$) und den Faktoren f_{k_F} ($k_F = 1, \dots, s$) wird durch die Wahl eines linearen Modells ermöglicht. Ist $s = m$, werden sämtliche Faktoren extrahiert und die Gesamtvarianz jeder Variablen erklärt. Man spricht von einer vollständigen Faktorenlösung [121].

Bei der Analyse komplexer ökologischer Zusammenhänge liefern in der Regel wenige (k_F) Faktoren einen hohen Beitrag zur Gesamtvarianz der Merkmale. Es werden nur diese „varianzstarken“ Faktoren berücksichtigt und interpretiert. Für sie gilt $s < m$. Man spricht von einer reduzierten Faktorenlösung [121]. In diesem Fall wird die Matrix der Messwerte \mathbf{Y} aus der Faktorladungsmatrix der gemeinsamen Faktoren \mathbf{F} , der Faktorwertematrix \mathbf{A} und einer Restmatrix \mathbf{Q} gebildet

$$\mathbf{Y} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{F} + \mathbf{Q} \quad (4.7)$$

Statistisch werden die Haupteinflussgrößen auf die Varianz der Objekte analysiert. Es finden nur die korrelierten Merkmale Eingang in die Analyse, nicht die einzeln wirkenden. Die sich daraus ergebende Dimensionserniedrigung ermöglicht die übersichtliche Charakterisierung der Objekte auf der Grundlage ihrer wichtigsten Einflussfaktoren [121].

Ausgangspunkt der Faktorenextraktion ist oft die Korrelationsmatrix. Die Extraktion der Faktoren ist auf unterschiedliche Art und Weise möglich (Abb. 4-6). In der Abbildung ist die in dieser Arbeit verwendete Methode blau unterlegt.

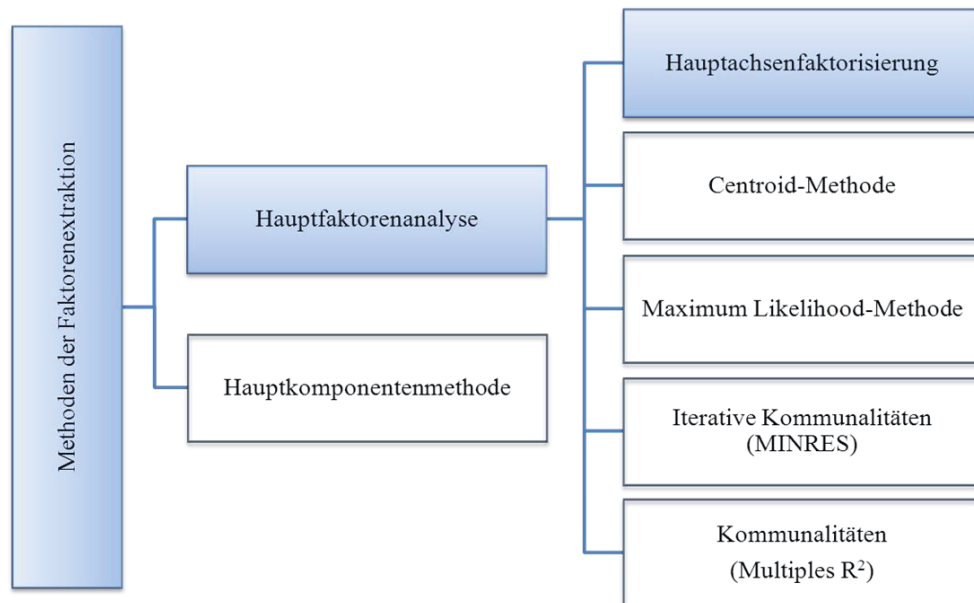


Abb. 4-6 Methoden der Faktorenextraktion in STATISTICA [108]

Die Auswahl der Hauptachsenmethode zur Extraktion der Faktoren erfolgte auf Grund der häufigen Anwendung dieser Methode in der Gewässeruntersuchung, auch im Einzugsgebiet der Elbe [122, 123]. Grundgedanke der Hauptachsenmethode ist die Betrachtung der Variablenvektoren als Achsen eines orthogonalen Koordinatensystems, die einen m -dimensionalen Faktorenraum aufspannen [121]. In diesem Raum werden die Variablen als Punkte abgebildet. Die Koordinaten der abgebildeten Punkte sind die Ladungen der Faktoren. Zunächst erfolgt die Schätzung der Kommunalitäten. Die Kommunalität (h_i^2) spiegelt den Anteil der Varianz wider, den jede Variable mit anderen Variablen gemeinsam hat. Der variablenspezifische Anteil an der Varianz kann aus der Differenz von variablenspezifischer Gesamtvarianz und Kommunalität berechnet werden. Häufig wird die quadrierte multiple Korrelation einer Variablen mit allen anderen Variablen als Anfangswert für die Schätzung der Kommunalität verwendet. Bei der Hauptachsenmethode werden aus den Kommunalitäten in einem iterativen Verfahren die Eigenwerte berechnet [108]. Der Eigenwert eines Faktors ist ein Maß dafür, welcher Anteil an der Gesamtvarianz aller Variablen durch den Faktor erfasst wird. Auf der Basis der extrahierten Eigenwerte und Eigenvektoren werden die Kommunalitäten in aufeinanderfolgenden Iterationsschritten neu berechnet und in die Diagonale der Korrelationsmatrix so lange platziert, bis ein Abbruch-

kriterium erreicht ist. Als Abbruchkriterium kann das Erreichen der maximalen Anzahl an Iterationen oder eine minimale Veränderung in der Kommunalität gewählt werden [108].

Die mit der verwendeten Extraktionsmethode ermittelte Struktur der Faktoren ist oft nicht leicht zu erklären. In der Praxis hat sich gezeigt, dass durch orthogonale oder schiefwinklige Rotation des Koordinatensystems eine bessere Interpretation der Faktoren möglich ist. Mit jeder Drehung des Koordinatensystems wird ein anderes Ergebnis der Matrix **A** und damit eine andere Interpretation der Faktoren erhalten. Die durch Rotation erhaltene Faktorenstruktur wird als multiple Faktorenlösung bezeichnet. Zur Einschränkung der Vielfältigkeit der Rotationen wurden von THURSTONE Kriterien festgelegt, nach denen die Rotationen auszuführen sind. Ziel ist die Einschränkung subjektiver Einflüsse bei der Rotation und das Erreichen einer Einfachstruktur der Matrix. Im Ergebnis sollen die Merkmale in sich gegenseitig ausschließende Gruppen eingeteilt werden, deren Ladungen in einzelnen Faktoren hoch, in wenigen mäßig hoch bis niedrig und in den restlichen annähernd Null sind [121].

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Varimax-Rotation durchgeführt. Die Varimax-Rotation ist eine von KAISER entwickelte, häufig angewandte numerische Methode zur Orthogonaltransformation. Nach [121] entspricht diese Methode am besten der THURSTONEschen Einfachstruktur. Bei der Varimax-Rotation werden die beiden Koordinatenachsen um den gleichen Winkel gedreht. Im Unterscheid dazu erfolgt bei der schiefwinkligen Rotation der Faktoren eine Drehung der Achsen um verschiedene Winkel [121]. Bei der in dieser Arbeit durchgeführten Varimax-Rotation werden die Varianzen der quadrierten Faktorladungen zwischen Variablen für jeden Faktor bzw. die Varianzen der Spalten in der Matrix der Faktorladungen maximiert.

4.3.2 Sedimentuntersuchungen

Die Abbildung der räumlichen Variabilität der Gehalte von As, Pb, Cu, Ni, Hg und Zn im Sediment erfolgte mit deskriptiven statistischen Methoden in Form von Tabellen und Diagrammen. Die Ergebnisse dieser Darstellungen wurden anschließend unter Einbeziehung bereits veröffentlichter Ergebnisse [34] diskutiert. Dabei wurden nach einem eigenen Ansatz zur Mustererkennung in Wasserproben [27] erhaltene Ergebnisse mit Ergebnissen ei-

nes von BÜTTNER [124] entwickelten Ansatzes zur Mustererkennung im Sediment (DDPR-Methode, Depth Depending Pattern Recognition) verglichen.

Der Ansatz zur Mustererkennung im Wasser basiert auf dem Vergleich der bei Hochwasser auftretenden Maximalwerte der Metallkonzentrationen. Der Ansatz für das Sediment basiert auf der Visualisierung von Mustern räumlicher Veränderungen der Metallgehalte im Tiefenprofil von Sedimenten und der Abbildung von Unterschieden/Ähnlichkeiten zwischen zwei Mustern über die Berechnung von Ähnlichkeitskoeffizienten. Die hierfür erforderlichen Berechnungen wurden von BÜTTNER [124] nach einem von ihm entwickelten MATLAB-Algorithmus vorgenommen. Die grundsätzliche Herangehensweise bei Anwendung der DDPR-Methode ist in Abb. 4-7 dargestellt.

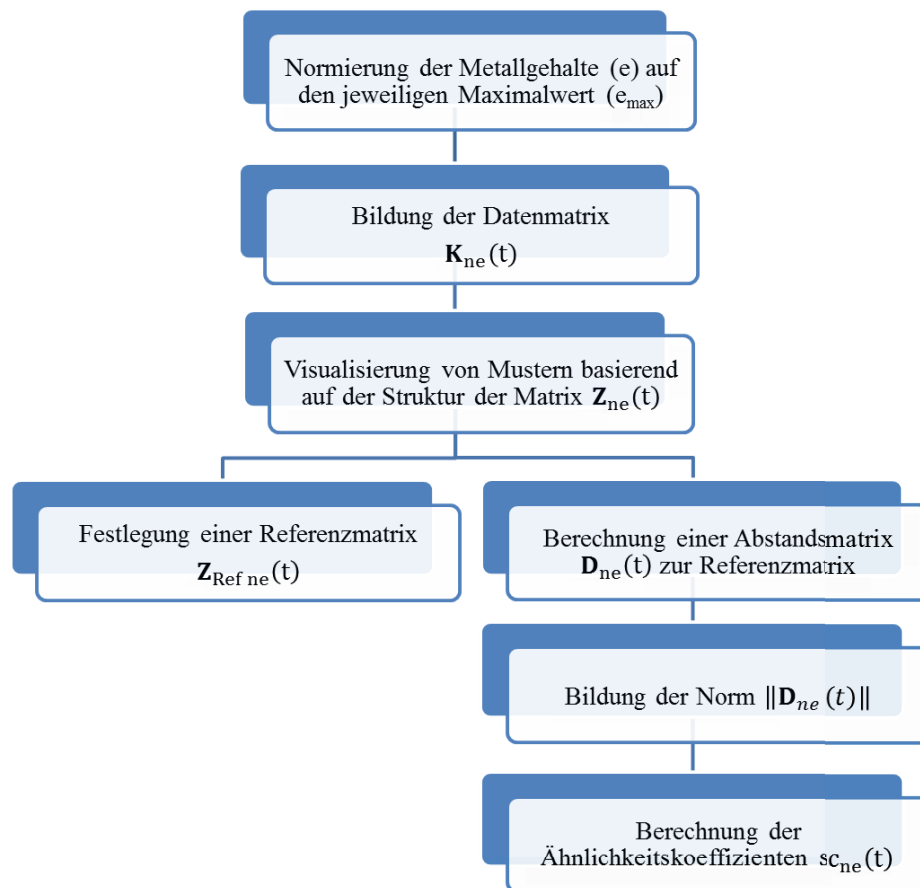


Abb. 4-7 Generalisierte Darstellung der Herangehensweise zur Visualisierung der räumlichen Metallbelastung von Sedimentkernen eines Bühnenfeldes bei Anwendung der DDPR-Methode

In dieser Arbeit werden Ergebnisse der Untersuchung von neun Sedimentkernen (a, \dots, i) aus- und bewertet, die in der Hauptsedimentationszone des in Abb. 4-2 dargestellten Bühnenfeldes entnommen wurden. In jedem Kern wurden die Gehalte der Metalle (e) in sechs Tiefenstufen (t_1, \dots, t_6) der in 5 cm-Segmente geteilten Kerne bestimmt.

Vor Anwendung der DDPR-Methode ist eine Normierung der Metallgehalte erforderlich. Dazu erfolgte eine Division der Gehalte des jeweiligen Metalls durch den über alle Kerne für das jeweilige Metall gemessenen Maximalwert. Die auf diese Weise normierten Metallgehalte (ne) der Sedimentkerne (k) wurden für jede Tiefenstufe (t) in einer Datenmatrix $\mathbf{K}_e(t)$ angeordnet. Beispielsweise gilt für die Tiefenstufe t_1

$$\mathbf{K}_e(t_1) = \begin{bmatrix} a_{ne}(t_1) & b_{ne}(t_1) & c_{ne}(t_1) \\ d_{ne}(t_1) & e_{ne}(t_1) & f_{ne}(t_1) \\ g_{ne}(t_1) & h_{ne}(t_1) & i_{ne}(t_1) \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

Die Anordnung der Kerne in der Datenmatrix ist willkürlich. Sie steht nicht im Bezug zur Position der Kerne im Bühnenfeld. Abhängig von der Anzahl der Kerne sind beliebige Anordnungen I der gezogenen Kerne (a, \dots, i) möglich, die sich aus der Fakultät $n!$ ergeben.

Zur Visualisierung von Mustern der Metalle im Sediment wird aus der Datenmatrix $\mathbf{K}_{ne}(t)$ die Matrix $\mathbf{Z}_{ne}(t)$ gebildet. Letztere beschreibt die Abschätzung der normierten Elementgehalte an jeder Stelle im Tiefensegment der Kerne als 2D-Plot mit Isolinien. Die Anzahl und das Niveau der Linien werden auf der Grundlage der minimalen und maximalen Werte von Z ausgewählt. Zwischenpunkte zwischen bekannten Stützpunkten $k_{ne}(t)$ werden durch kubische Interpolation der Werte der Nachbarpunkte erzeugt. Ein Muster wird durch die Projektion der interpolierten Werte auf ein Gitternetz erreicht, das mit einem definierten Abstand zwischen den Gitterpunkten erzeugt wurde.

Auf diese Weise wurden für jede Tiefenstufe (t_1, \dots, t_6) und jedes untersuchte Metall 2D-Plots $\mathbf{Z}_{ne}(t_1) \dots \mathbf{Z}_{ne}(t_6)$ gebildet und die entstandenen Muster in einer Abbildung entsprechend der jeweiligen Tiefenstufen untereinander angeordnet dargestellt (Gl. 4.9).

$$\mathbf{Z}_{ne}(t) = \begin{bmatrix} \mathbf{Z}_{nAs}(t_1) & \mathbf{Z}_{nPb}(t_1) & \mathbf{Z}_{nCu}(t_1) & \mathbf{Z}_{nHg}(t_1) & \mathbf{Z}_{nZn}(t_1) & \mathbf{Z}_{nNi}(t_1) \\ \mathbf{Z}_{nAs}(t_2) & \mathbf{Z}_{nPb}(t_2) & \mathbf{Z}_{nCu}(t_2) & \mathbf{Z}_{nHg}(t_2) & \mathbf{Z}_{nZn}(t_2) & \mathbf{Z}_{nNi}(t_2) \\ \mathbf{Z}_{nAs}(t_3) & \mathbf{Z}_{nPb}(t_3) & \mathbf{Z}_{nCu}(t_3) & \mathbf{Z}_{nHg}(t_3) & \mathbf{Z}_{nZn}(t_3) & \mathbf{Z}_{nNi}(t_3) \\ \mathbf{Z}_{nAs}(t_4) & \mathbf{Z}_{nPb}(t_4) & \mathbf{Z}_{nCu}(t_4) & \mathbf{Z}_{nHg}(t_4) & \mathbf{Z}_{nZn}(t_4) & \mathbf{Z}_{nNi}(t_4) \\ \mathbf{Z}_{nAs}(t_5) & \mathbf{Z}_{nPb}(t_5) & \mathbf{Z}_{nCu}(t_5) & \mathbf{Z}_{nHg}(t_5) & \mathbf{Z}_{nZn}(t_5) & \mathbf{Z}_{nNi}(t_5) \\ \mathbf{Z}_{nAs}(t_6) & \mathbf{Z}_{nPb}(t_6) & \mathbf{Z}_{nCu}(t_6) & \mathbf{Z}_{nHg}(t_6) & \mathbf{Z}_{nZn}(t_6) & \mathbf{Z}_{nNi}(t_6) \end{bmatrix} \quad (4.9)$$

Um von der subjektiven Bewertung der Ähnlichkeitsbeziehung zwischen den erzeugten Mustern zu einer nachvollziehbaren Definition der Ähnlichkeit zwischen zwei Mustern zu gelangen, wurden anschließend Ähnlichkeitskoeffizienten für jedes der gebildeten Muster berechnet.

Hierzu ist zunächst die Definition/Auswahl eines Referenzmetalls/Referenzmusters innerhalb der untersuchten Metalle notwendig. In dieser Arbeit wurde As als Referenzmetall gewählt, da sich der Transport von As in der Elbe deutlich von dem der übrigen Metalle unterscheidet [27, 77].

Im nächsten Schritt erfolgt die Berechnung der Abstandsmatrix $\mathbf{D}_{ne}(t)$ zwischen dem Muster des betreffenden Metalls und dem Muster des Referenzmetalls. Dazu wird vom Muster des betreffenden Metalls in jeder Tiefenstufe das Muster des Referenzmetalls $\mathbf{Z}_{Ref\ ne}(t)$ in der korrespondierenden Tiefenstufe abgezogen. Allgemein gilt

$$\mathbf{D}_{ne}(t) = \mathbf{Z}_{ne}(t) - \mathbf{Z}_{Ref\ ne}(t) \quad (4.10)$$

Die prozentuale Ähnlichkeit des Musters der Tiefenstufe eines Metalls in Bezug zum Muster der Tiefenstufe des Referenzmetalls wird durch den Ähnlichkeitskoeffizienten sc wiedergegeben. Für identische Muster gilt sc in % = 100, für eine maximale Abweichung vom Referenzmuster sc in % = 0.

Zur Berechnung der Ähnlichkeitskoeffizienten wird zunächst die Norm $\|\mathbf{D}_{ne}(t)\|$ der Matrix $\mathbf{D}_{ne}(t)$ gebildet. Durch die Bildung der Norm wird der Matrix eine Zahl zugeordnet. Im diskutierten Beispiel wurde mit der Maximumsnorm $\|\mathbf{D}_{ne}(t)\|_{max}$ gearbeitet. Die Maximumsnorm ist der maximale Betrag d_{ij} des nach Subtraktion der Referenzmatrix von der Matrix des jeweiligen Metalls in der jeweiligen Tiefenstufe erhaltenen Musters.

$$\|\mathbf{D}_{ne}(t)\|_{\max} := \max_{\substack{i=1,\dots,m \\ j=1,\dots,n}} |d_{ij}| \quad (4.11)$$

Wegen der zu Beginn vorgenommenen Normierung der Metallgehalte gilt $0 \leq |d_{ij}| \leq 1$.

Nach Bildung der Normen der jeweiligen Abstands-Matrizen der Metalle in den entsprechenden Tiefenstufen werden diese in einer Matrix \mathbf{N} angeordnet. \mathbf{N} hat die Dimension n mal m . Dabei sind $n = t_1, \dots, t_6$ die Kernsegmente der jeweiligen Tiefenstufen und $m = e_1, \dots, e_6$ die untersuchten Metalle As, Pb, Cu, Hg, Zn, Ni.

Zur Berechnung der Matrix der Ähnlichkeitskoeffizienten \mathbf{SC} wird die neu gebildete Matrix \mathbf{N} durch den innerhalb der Matrix auftretenden Maximalwert $N_{\max} = \max(\mathbf{N})$ dividiert und mit 100 multipliziert.

$$\mathbf{SC} = \frac{\mathbf{N}}{N_{\max}} \cdot 100 \quad (4.12)$$

Um sicherzustellen, dass sich eine hohe Ähnlichkeit der Muster in einem hohen sc -Wert der betreffenden Muster widerspiegelt, werden die aus Gleichung 4.11 berechneten Einzelwerte von 100 abgezogen.

$$sc \text{ in } \% = 100 - sc \quad (4.13)$$

Ähnlich der Faktorenanalyse können individuell definierte Grenzwerte als Ausschlusskriterium „ähnlich/unähnlich“ festgelegt werden. Im diskutierten Beispiel [34] wurde als Ausschlusskriterium ein Koeffizient von 65 definiert.

Fazit Kapitel 4.3:

Zur übersichtlichen Darstellung der Ergebnisse der Wasser- und Sedimentuntersuchungen, als Werkzeug zur Hypothesenüberprüfung, zur Ermittlung von Strukturen innerhalb der Datensätze sowie zur Quellenanalyse wurden sowohl deskriptive Methoden (Tabellen, Diagramme, Box-Whisker Plots) als auch Methoden der multivariaten Statistik (Clusteranalyse, Faktorenanalyse) herangezogen. Die Durchführung der statistischen Analysen der Wasserproben erfolgte unter Nutzung des Programmpakets STATISTICA Version 12.

Vor Anwendung der multivariaten Methoden wurde eine Autoskalierung der Originaldaten vorgenommen. Die für die jeweiligen Metalle erhobenen Daten wurden einer Prüfung auf Normalverteilung unterzogen. Dabei kamen der KOLMOGOROV-SMIRNOV-Test und der SHAPIRO-WILK-Test zur Anwendung.

Die Analyse und Bewertung der Sedimentuntersuchungen basierte auf der Anwendung deskriptiver statistischer Methoden (Tabellen, Diagramme). In die Diskussion wurden bereits veröffentlichte Ergebnisse von DDPR-Untersuchungen (Depth Depending Pattern Recognition) einbezogen. Bei der DDPR-Methode handelt es sich um ein einfaches Werkzeug zur Visualisierung von Sedimentdaten im Tiefenprofil.

5 Unsicherheiten

5.1 Unsicherheiten bei der Analyse von Gewässerproben

Die analysierten Konzentrationen der Wasserinhaltsstoffe sowie der Schadstoffgehalte im Sediment werden durch eine Vielzahl von Unsicherheiten beeinflusst [125], die in ihrer Summe den Fehler des Messergebnisses bilden. Eine Übersicht möglicher Quellen der Unsicherheit eines Messwertes wird in Tab. 5-1 gegeben.

Tab. 5-1 Mögliche Quellen der Unsicherheit von Messwerten

Unsicherheit	Verursacht durch	Weitere Einflussfaktoren	Literatur
Probennahmestelle	Lage im Gewässer	Symmetrie der Querschnitte, W-Q-Beziehung, veränderter Zugang bei Extremereignissen	[77] [126 - 128] [28]
	unvollständige Einmischung von Punktquellen	Konzentrationsgradienten im Tiefenprofil, Konzentrationsgradienten im Querprofil, Konzentrationsgradienten im Längsprofil	[95, 129] [77, 130] [5, 131]
Probennahme	Probennahmetechnik, Methodik der Probennahme	Probennahmetechnik (Material, Design), Material der verwendeten Flaschen	[132, 133] [134]
	Schwankungen der Wasserbeschaffenheit	diurnale Schwankungen, zeitliche Schwankungen, saisonale Schwankungen, abflussbedingte Schwankungen, longitudinale Schwankungen	[135 - 138] [5, 139] [29] [29, 31, 140] [5, 141, 142]
Probentransport	Veränderung des Verhältnisses gelöst/partikulär, Veränderung durch mikrobielle Prozesse	Zeit bis zur Abtrennung der Phasen, Zeit bis zur Kühlung der Proben, Zeit bis zum Transport ins Labor, Probenlagerung	[132] [143, 144]
Probenaufbereitung	Unterschiedliche Erfassung der zu analysierenden Phasen	Konservierungsmittel, Trenntechnik, Homogenisierung, Zeit bis zum Aufschluss der Proben, Zeit bis zur Analyse der Proben	[145] [28, 146, 147] [28] [145] [132]
Analyse	Methodenfehler	verwendeter Aufschluss, verwendete Methode, Interferenzen in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Probe	[148] [149, 150] [104]
	Gerätefehler	Fehler des Gerätes, Fehler des Bearbeiters	[151] [152]

Während der Probennahme verursachte Fehler können die Unsicherheit eines Messergebnisses stärker beeinflussen, als die sich anschließende Analyse im Labor [152]. Daher ist die sorgfältige Festlegung von Messstelle, Zeitpunkt und Häufigkeit der Probennahme von größter Bedeutung für die Gewinnung aussagefähiger Ergebnisse [30]. Bei der Konzipierung der Probennahmestrategie für große Flüsse sind neben Konzentrationsgradienten im Tiefen-, Quer- oder Längsprofil, zeitliche Schwankungen der Wasserbeschaffenheit zu berücksichtigen.

Die unvollständige Vermischung von Punktquellen mit dem Hauptstrom kann zu Konzentrationsgradienten im Tiefen- und Querprofil an einer Messstelle führen. Konzentrationsgradienten können ebenfalls unterhalb der Mündung von Nebenflüssen auftreten, wenn sich diese in ihrer stofflichen Zusammensetzung deutlich von der Wasserbeschaffenheit des Hauptstroms unterscheiden. Typische Beispiele im Einzugsgebiet der Elbe sind hierfür die Einmischung der Schlenze in die Saale [95] sowie die Einmischung der Saale in die Elbe [77].

Die Nichtberücksichtigung diurnaler Schwankungen der Wasserbeschaffenheit im Konzept der Probennahme kann zu Fehleinschätzungen hinsichtlich der Schadstoffbelastung eines Gewässers führen. Eine Vielzahl physikalischer, chemischer und biologischer Mechanismen kann sowohl die Konzentration als auch das Verteilungsverhältnis gelöst/partikulär der im Fluss transportierten Metalle verändern. Nach [135, 136] zählen dazu diurnale Zyklen der

- Sorption von Metallen an Oberflächen des Gewässerbettmaterials,
- Bildung oder Lösung von Mineralen,
- Aufnahme von Metallen während des Wachstums von Algen bzw. Pflanzen,
- Einträge von Metallen aus oberhalb gelegenen Quellen,
- Änderung der geochemischen Bedingungen innerhalb des Flussbetts,
- Variation des Durchflusses.

Ausgeprägte diurnale Zusammenhänge zwischen der Änderung der Metallkonzentrationen und dem Einfluss flussinterner Prozesse, wie von [135] für kleine Flüsse angegebenen, konnten für die Elbe nicht ermittelt werden [137, 138]. In der Elbe spielen der Einfluss von Punktquellen der Gewässerbelastung und saisonale Wechselwirkungen mit dem Phytoplankton die größere Rolle. Mit der Verschiebung der Belastungseinträge von Punktquellen in Richtung diffuser Quellen gewinnt der Einfluss von Störungen der Tagesgänge der Konzentrationen durch Abwassereinleitungen, schwankende Einträge aus Nebenflüssen sowie durch die Schifffahrt an Bedeutung [138]. Zur Reduzierung des Einflusses diurnaler Schwankungen auf die Ergebnisse von Trenduntersuchungen an einer Messstelle, ist die Durchführung der Probennahme zu vergleichbaren Tageszeiten, möglichst am Morgen, zu empfehlen.

Longitudinale Untersuchungen sollten fließzeitgerecht, unter Berücksichtigung des Ansatzes von Lagrange [153, 154] erfolgen. Da das in der Praxis schwer umsetzbar ist, sind im Hinblick auf die Auswertung der Ergebnisse zumindest Wetterverhältnisse und Uhrzeit der Probennahme festzuhalten sowie Messwerte der Globalstrahlung vom Hellwerden bis zum Zeitpunkt der Probennahme zu erfassen [154].

Fazit Kapitel 5.1:

Ein Messergebnis wird durch eine Vielzahl von Unsicherheiten beeinflusst. Die Unsicherheit der Probennahme kann größer sein, als die Unsicherheit der Analytik. Für die Gewinnung aussagefähiger Ergebnisse besitzen daher die Auswahl von Messstelle sowie Zeitpunkt und Frequenz der Probennahme die größte Bedeutung. Dabei sind Konzentrationsgradienten im Tiefen-, Quer- oder Längsprofil sowie zeitliche Schwankungen der Wasserbeschaffenheit zu berücksichtigen.

Longitudinale Untersuchungen sollten fließzeitgerecht, unter Berücksichtigung des Ansatzes von Lagrange erfolgen. Ist dieses Konzept nicht umsetzbar, sind zumindest Wetterverhältnisse und Uhrzeit der Probennahme festzuhalten sowie Messwerte der Globalstrahlung vom Hellwerden bis zum Zeitpunkt der Probennahme zu erfassen.

5.2 Unsicherheit der analytischen Bestimmung von Metallen

Neben Fehlern, die aus der Entnahme und Aufbereitung der Probe resultieren, unterliegt der Messwert einem analytisch bedingten Fehler. Selbst bei Einhaltung gleicher experimenteller Bedingungen weichen die Einzelwerte von Serienmessungen einer identischen Probe untereinander und vom wahren Wert der Probe ab. Die zur Abweichung führenden Fehler sind zufälliger und systematischer Natur und bilden die instrumentelle Messunsicherheit [151].

Zufällige Fehler sind die Bestandteile des Messfehlers, die bei Wiederholungsmessungen nicht vorhersagbar variieren. Sie spiegeln die Verteilung der Ergebnisse um den Mittelwert einer Serie wider und bilden die Reproduzierbarkeit und Präzision der Messung ab. Zufällige Fehler werden beeinflusst durch Messtechnik, Probeneigenschaften und chemische Effekte. Sie können nicht vermieden, nur minimiert und statistisch berechnet werden.

Systematische Fehler betreffen die Richtigkeit eines Messergebnisses. Sie spiegeln die Abweichung der Messwerte vom wahren Wert in nur eine Richtung, zu höheren oder niedrigeren Werten wider, wie das z. B. nach einer falschen Kalibrierung der Fall sein kann. Im Gegensatz zu zufälligen Fehlern gleichen sich systematische Fehler auch bei wiederholten Messungen nicht im Mittelwert aus. Systematische Fehler können auf experimentellem Weg erkannt werden, z. B. durch Vergleiche mit zertifizierten Standards, Vergleiche mit anderen Bestimmungsmethoden oder Beteiligung an Ringanalysen,

Für normalverteilte Daten wird in der analytischen Praxis die Streuung der einzelnen Messwerte um den Mittelwert \bar{x} einer Serienmessung als Standardabweichung s bezeichnet. Sie dient der Charakterisierung der Genauigkeit einer Serie von n vergleichbaren Einzelproben x_1 und ermöglicht die Bestimmung der Messunsicherheit.

$$\text{Mittelwert:} \quad \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (5.1)$$

$$\text{Standardabweichung:} \quad s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (5.2)$$

Die Standardabweichung ist ein Maß für die Streuung einer Zufallsvariablen um ihren Erwartungswert. Der Erwartungswert einer Zufallsvariablen gibt an, welche Zahl die Zufallsvariable im Mittel annimmt. Die Abweichung des Erwartungswerts vom wahren Wert wird als Verzerrung oder Bias bezeichnet.

Der Mittelwert einer aufsteigend geordneten Verteilung von Messwerten ist der Median \tilde{x} . Im Falle einer ungeraden Zahl der Werte einer Serienmessung liegt der Wert in der Mitte der nach ihrer Größe geordneten Zahlenfolge. Bei einer geraden Anzahl der Werte der Serienmessung ist der Median der Mittelwert der in der Mitte der Rangfolge befindlichen Werte. Je symmetrischer die Verteilung ist, desto ähnlicher sind Median und Mittelwert. Aus Standardabweichung und arithmetischem Mittelwert lässt sich der Variationskoeffizient v berechnen. Der Variationskoeffizient in % wird als relative Standardabweichung bezeichnet.

Variationskoeffizient:
$$v = \frac{s}{\bar{x}} \quad (5.3)$$

Zur Bestimmung der Unsicherheit der Messergebnisse von bei Elbe-km 318,1 am linken Ufer entnommenen Proben wurde im Februar 2002 eine Serienmessung durchgeführt. Dabei wurden unmittelbar hinter einander zehn Proben entnommen und im Labor analysiert. Die ermittelten statistischen Kenngrößen (Minimum, Maximum, arithmetischer Mittelwert, Median, Standardabweichung) sind in Anlage 10.3 tabellarisch zusammengefasst. Die relative Standardabweichung für die jeweiligen Messgrößen ist in Abb. 5-1 dargestellt.

Nach der Größe der Abweichung können die Ergebnisse in vier Gruppen zusammengefasst werden.

- *Gruppe I* (blau markiert) enthält mittels Sonden gemessene Parameter (LF, pH, O₂, T_w), überwiegend gelöst transportierte Metalle (As, Cu, Ni, U) [33] und Pb, weitere gelöst transportierte Stoffe (Cl⁻ und DOC) sowie die Schwebstoffe charakterisierende Parameter (TR und Chl-a). Die relative Standardabweichung war < 5 %.
- *Gruppe II* (orange markiert) enthält überwiegend partikulär transportierte Metalle (Fe, Mn, Al, und Cr) [33], den Parameter Glührückstand sowie die Partikelanzahlkonzentration. Die relative Standardabweichung betrug 5 – 10 %.

- Gruppe III (rot markiert) enthält die ebenfalls überwiegend partikulär transportierten Metalle Zn und Ti [33] sowie im Filtrat gemessene Konzentrationen von Cu, Fe, Ti und Zn. Die relative Standardabweichung beträgt 10 – 15 %.
- Gruppe IV (grau markiert) enthält das ebenfalls überwiegend partikulär transportierte Hg [33]. Die relative Standardabweichung ist > 15 %.

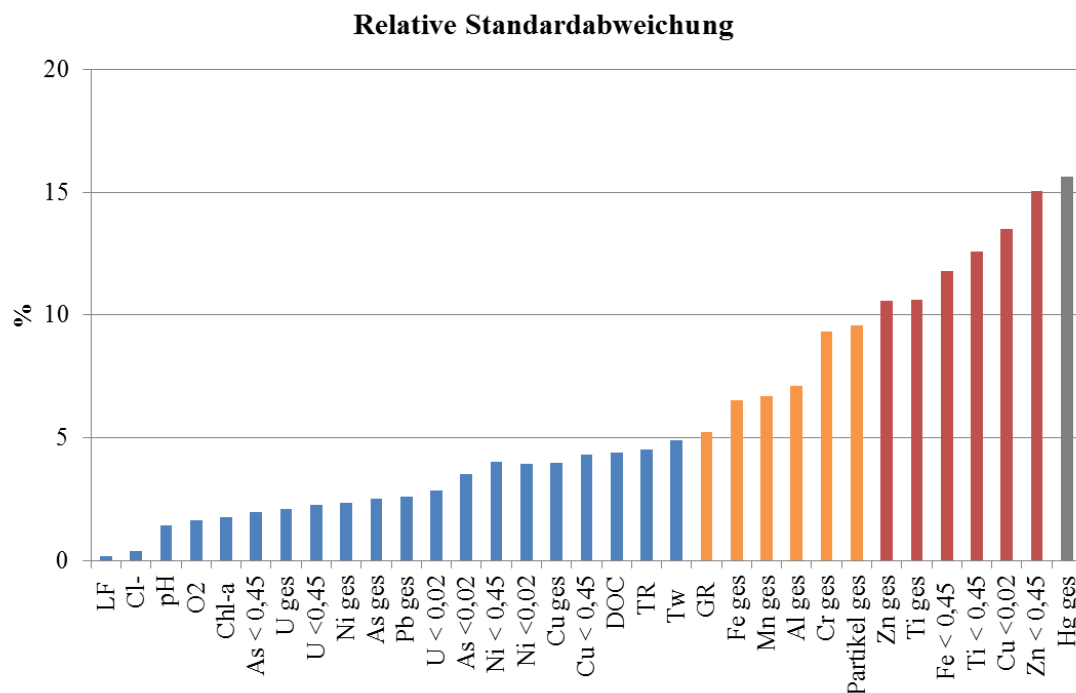


Abb. 5-1 Relative Standardabweichung von Messgrößen bei Elbe-km 318,1 am linken Ufer entnommener Proben (n = 10, Probennahme vom 02.02.2005)

In dem in der Abbildung dargestellten Beispiel einer Beprobung von Elbewasser nimmt die Unsicherheit des Messergebnisses von den gelöst transportierten Stoffen zu den partikulär transportierten zu. Eine Ausnahme bilden die im Filtrat gemessenen Konzentrationen von Cu, Fe, Ti und Zn, was auf Filtrationseffekte zurückzuführen sein kann [144, 146]. Generell höhere Unsicherheiten für alle an den Partikeltransport gekoppelten Stoffe im Vergleich zu gelöst transportierten Stoffen wurden ebenfalls von [125] ermittelt.

Die in Abb. 5-1 dargestellten Ergebnisse spiegeln die Summe aller Einflüsse auf das Messergebnis beginnend mit der Probennahme, über die Probenaufbereitung bis zur Messung wider. Die Untersuchung wurde im Frühjahr durchgeführt. Bei einer vergleichbaren Unter-

suchung während der Vegetationsperiode ist mit einer Zunahme der relativen Standardabweichung für den Parameter Chlorophyll sowie weiterer, an die Algenaktivität gekoppelter Messgrößen (z. B. gelösten Metallen), zu rechnen. So lag der analytische Fehler einer während der Vegetationsperiode entnommenen Elbeprobe für den Parameter Chl-a bei 10 % [125, 155].

Fazit Kapitel 5.2:

Neben Fehlern, die aus der Entnahme und Aufbereitung der Probe resultieren, unterliegt der Analysenwert einem analytisch bedingten Fehler. Die zur Abweichung führenden Fehler sind zufälliger und systematischer Natur und bilden die instrumentelle Messunsicherheit.

Zufällige Fehler spiegeln die Verteilung der Ergebnisse um den Mittelwert einer Serie wider und bilden die Reproduzierbarkeit und Präzision der Messung ab.

Systematische Fehler betreffen die Richtigkeit eines Messergebnisses. Sie spiegeln die Abweichung der Messwerte vom wahren Wert in nur eine Richtung, zu höheren oder niedrigeren Werten wider. Im Gegensatz zu zufälligen Fehlern gleichen sich systematische Fehler auch bei wiederholten Messungen nicht in ihrem Mittelwert aus.

Für normalverteilte Daten wird in der analytischen Praxis die Streuung der einzelnen Messwerte um den Mittelwert einer Serienmessung als Standardabweichung bezeichnet. Die Standardabweichung dient der Charakterisierung der Genauigkeit einer Serie von vergleichbaren Einzelproben und ermöglicht die Bestimmung der Messunsicherheit. Aus Standardabweichung und arithmetischem Mittelwert lässt sich der Variationskoeffizient berechnen. Der Variationskoeffizient in % wird als relative Standardabweichung bezeichnet.

Die Bestimmung der relativen Standardabweichung der Messergebnisse natürlicher Proben, am Beispiel aus der Elbe bei km 318,1 am linken Ufer entnommener Stichproben, ergab parameterspezifische Abweichungen zwischen < 5 % und ca. 15 % für im Frühjahr entnommene Proben. Bezogen auf die Größe der Abweichung wurden für überwiegend gelöst transportierte Stoffe geringere relative Standardabweichungen ermittelt als für partikulär transportierte Stoffe. Bei einer vergleichbaren Untersuchung während der Vegetationsperiode ist mit einer Zunahme der relativen Standardabweichung für an die Algenaktivität gekoppelte Messgrößen, wie Chlorophyll und gelöste Metalle zu rechnen.

5.3 Unsicherheit der Bewertung des Stofftransports

Im Hinblick auf die Unsicherheit in der Bewertung des Stofftransports in Flüssen spielt die zeitliche Variabilität der Stoffkonzentrationen die größte Rolle. Der großen Variabilität der Stoffkonzentrationen steht in der Regel ein auf der Entnahme von Stichproben basierendes behördliches Monitoring mit festen Probennahmeintervallen gegenüber [156]. Diese Strategie trägt das Risiko der unvollständigen Erfassung des Stofftransports bei kurzfristigen Durchflussänderungen bzw. hydrologischen Extremen in sich. Dadurch können wichtige Informationen über Quellen, Transportwege und Senken von partikulären Stoffen im Flusseinzugsgebiet verloren gehen [157]. Zu berücksichtigen ist, dass die Frequenz der Konzentrationsschwankungen in kleinen Flüssen höher ist als in großen [23]. Weiterhin unterliegen die Konzentrationen gelöst transportierter Stoffe (Beispiel Cl^- , Abb. 5-2) geringeren Schwankungen im Vergleich zu überwiegend partikulär transportierten Stoffen (Beispiel Pb, Abb. 5-3). Entsprechend ist auch die Unsicherheit berechneter Frachten für gelöste Stoffe geringer als für überwiegend partikulär transportierte [139, 156]. Die Ermittlung von Frachten spielt eine Rolle für viele behördliche Fragestellungen, wie die Erfolgskontrolle von Sanierungsmaßnahmen.

Für die Genauigkeit berechneter Frachten spielt auch die Frequenz der Probennahme eine Rolle. In der Literatur sind umfangreiche Erfahrungen an anderen Flüssen beschrieben. Mehrjährige, hochaufgelöste Untersuchungen wurden beispielsweise an den Flüssen Garonne (großer Tieflandfluss, F) und Nivelle (kleiner Gebirgsfluss, F) durchgeführt [23]. Im Falle der Garonne war eine Probennahme mindestens aller 3 Tage, im Falle der Nivelle aller 7 Stunden erforderlich, um eine Abweichung der Frachtberechnung von $< 20 \%$ in Bezug zu der auf verdichteten Messungen basierenden Referenzfracht einhalten zu können.

Die Anforderungen an die Probennahmefrequenz zur Berechnung von Frachten werden von der Fragestellung bestimmt. Für die Berechnung von Jahresfrachten sind geringere Probennahmeintervalle erforderlich, als für die Berechnung von Teilfrachten, z. B. während einer Hochwasserwelle. Nach [158] ist das auf eine Unterschätzung im Vergleich zu zeitlich höher aufgelösten Messungen und eine Überschätzung im Vergleich zu zeitlich

geringer aufgelösten Messungen bei Anwendung eines auf Stichproben basierenden, kalendarisch festgelegten Monitorings zurückzuführen.

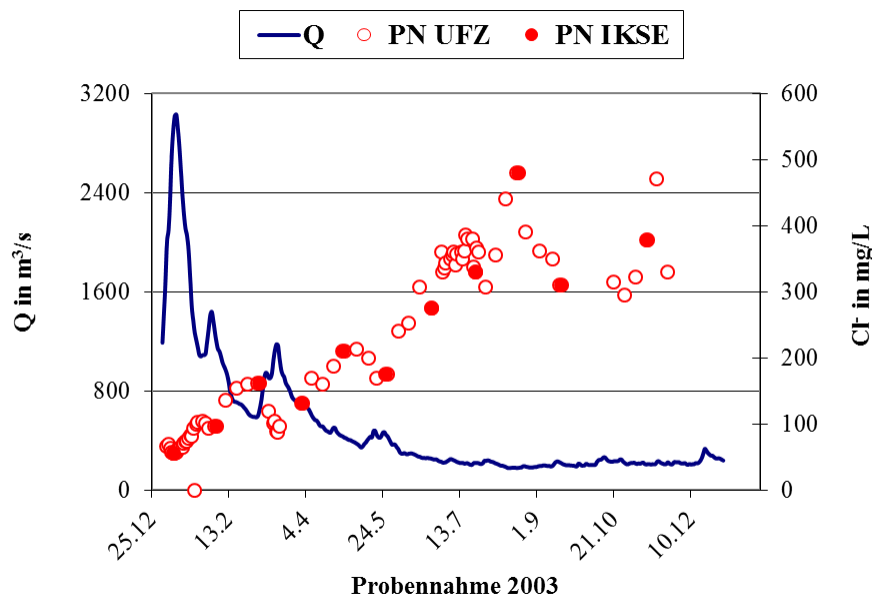


Abb. 5-2 Chloridionenkonzentration (Cl^-) vs. Durchfluss (Q) im Jahresverlauf 2003 bei Elbe-km 318,1 (PN UFZ: zeitlich verdichtetes Sondermessprogramm des UFZ, PN IKSE: innerhalb der FGG abgestimmtes monatliches Probennahmeintervall)

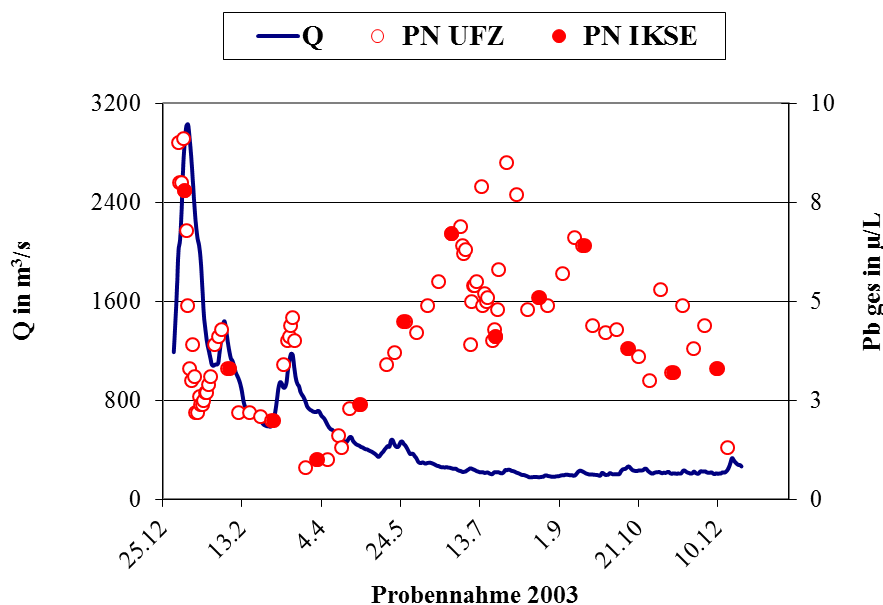


Abb. 5-3 Bleigesamtkonzentrationen (Pb ges) vs. Durchfluss (Q) im Jahresverlauf 2003 bei Elbe-km 318,1 (PN UFZ: zeitlich verdichtetes Sondermessprogramm des UFZ, PN IKSE: innerhalb der FGG abgestimmtes monatliches Probennahmeintervall)

Je länger der interessierende Betrachtungszeitraum ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich Über- und Unterschätzung der Ergebnisse ausgleichen. Der mittlere Fehler der Frachtberechnung suspendierter partikulärer Stoffe in Abhängigkeit der Frequenz der Probennahme wurde ebenfalls für den Mississippi untersucht [159]. Fehler von $< 20 \%$ in der Berechnung von Jahresfrachten wurden auf der Grundlage monatlicher Messungen erreicht. Zum Erzielen eines ähnlichen Ergebnisses über einen Zeitraum von 5 Jahren war eine Probennahme alle 2 Monate ausreichend.

In der Elbe sind die größten Schwankungen für partikuläre Stoffe bei Hochwasser, im Zusammenhang mit der Erosion von Feinsedimenten, sowie im Sommer, im Zusammenhang mit der Entwicklung von Phytoplankton, zu verzeichnen. Untersuchungen ergaben, dass die in behördlichen Messprogrammen vereinbarte monatliche Probennahme geeignet ist, den saisonalen Trend der Entwicklung der Wasserbeschaffenheit in der Elbe annähernd widerzuspiegeln. Bei hydrologischen Extremen, vor allem bei Hochwasserereignissen, entstehende Informationsdefizite können jedoch nur durch zusätzliche Sondermessprogramme vermieden werden [30, 156]. Soll die während einer Hochwasserwelle transportierte Stofffracht bestimmt werden, muss möglichst eine Beprobung der gesamten Welle erfolgen. Am Beispiel des Jahrhunderthochwasser der Elbe 2002 konnte in eigenen Untersuchungen nachgewiesen werden, dass sowohl ein verspäteter Start, der die beginnende Erosion von Sedimenten nicht berücksichtigt, als auch eine zu frühe Beendigung des Messprogramms zu einer Unterschätzung der während des Hochwassers transportierten Gesamtfracht führen. Bei einer Dauer des Ereignisses von 19 Tagen führten sowohl ein um 3 Tage verspäteter Start als auch ein um 7 Tage zu früher Abbruch der Untersuchungen elementspezifisch zu einer Unterschätzung der Hochwassergesamtfracht um bis zu 20 % [28].

Episodisch auftretende Ereignisse wie Hochwässer lieferten auch den größten Beitrag zur Jahresgesamtfracht partikulärer Stoffe im Einzugsgebiet der Humber (UK). So wurden in der Swale (UK) 90 % der Jahresgesamtfracht suspendierter partikulärer Stoffe in 11 % der Zeit des Jahres, in der Trent (UK) 90 % der Fracht in 25 % der Zeit des Jahres transportiert [129]. In der Exe (UK) wurden 50 % der suspendierten Fracht in 1 % der Zeit und 90 % der Gesamtfracht in 5 % der Zeit des Jahres transportiert [140].

Auf die jeweiligen morphologischen und hydrologischen Bedingungen der Einzugsgebiete zugeschnittene Sondermessprogramme sind daher erforderlich, um die durch die Probenahme bedingten Unsicherheiten der Frachtbestimmung reduzieren zu können [30].

Fazit Kapitel 5.3:

Bei der Bewertung des Stofftransports in Flüssen spielen aus der zeitlichen Variabilität der Stoffkonzentrationen resultierende Unsicherheiten die größte Rolle. Diese ist in kleinen Flüssen höher als in großen. Ebenso unterliegen die Konzentrationen gelöster Stoffe geringeren Schwankungen im Vergleich zu überwiegend partikulär transportierten Stoffen.

Der großen Variabilität der Stoffkonzentrationen steht in der Regel ein auf der Entnahme von Stichproben basierendes behördliches Monitoring mit festen Probennahmeintervallen gegenüber. Daraus erwächst das Risiko der unvollständigen Erfassung des Stofftransports bei kurzfristigen Durchflussänderungen bzw. hydrologischen Extremen.

Unsicherheiten der Probennahme gehen in die Unsicherheit berechneter Stofffrachten ein. Für die Berechnung von Jahresfrachten sind geringere Probennahmeintervalle erforderlich als für die Berechnung von Teilfrachten z. B. während einer Hochwasserwelle.

In der Elbe sind die größten Schwankungen für partikuläre Stoffe bei Hochwasser, im Zusammenhang mit der Erosion von Feinsedimenten, sowie im Sommer, im Zusammenhang mit der Entwicklung von Phytoplankton, zu verzeichnen.

Episodisch auftretende Ereignisse wie Hochwässer liefern den größten Beitrag zur Jahresgesamtfracht partikulär transportierter Stoffe. Internationale Untersuchungen in verschiedenen Flusseinzugsgebieten haben gezeigt, dass in ca. 5 - 25 % der Zeit eines Jahres bis zu 90 % der Jahresgesamtfracht an partikulären Stoffen transportiert werden. Soll die während einer Hochwasserwelle transportierte Stofffracht bestimmt werden, muss möglichst die gesamte Welle erfasst werden. Am Beispiel der Elbe konnte gezeigt werden, dass sowohl ein verspäteter Start als auch ein zu früher Abbruch der Probennahme zu einer deutlichen Unterschätzung der Hochwassergesamtfracht führen können.

Je nach Fragestellung sind daher auf die besonderen morphologischen und hydrologischen Bedingungen der jeweiligen Einzugsgebiete zugeschnittene Messprogramme zu konzipieren, um die durch die Probennahme bedingten Unsicherheiten der Frachtbestimmung zu reduzieren.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Hochwasser 2006

Am Beispiel des Frühjahrshochwassers 2006 soll gezeigt werden, welche Möglichkeiten sich aus einer durchflussbezogenen, auf die Erfassung der beginnenden Sedimenterosion ausgerichteten, Probennahme bei Hochwasser für die Gewinnung von Informationen zum Stofftransport in einem Einzugsgebiet ergeben können. Einzelne Ergebnisse der Untersuchungen wurden bereits in [160] und [161] vorgestellt. Bei dem untersuchten Hochwasser handelt es sich um ein Hochwasser der Kategorie A nach [87], d. h. es war in seiner Auswirkung ein für die gesamte Elbe bedeutsames Ereignis.

6.1.1 Innere Struktur der Hochwasserwelle

Die Wasserbeschaffenheit jeder Hochwasserwelle weist eine innere Struktur auf. Diese spiegelt die Auswirkung aller während des Ereignisses ablaufenden Prozesse und Einflussfaktoren auf die Wassergüte an der Messstelle wider. Zur Darstellung dieser Struktur wurden die täglich gemessenen Konzentrationen aller untersuchten Parameter sowie die Werte des Durchflusses auf ihren während der Hochwasserwelle 2006 aufgetretenen Maximalwert normiert (Abb. 6-1). Die Originalwerte der in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen vorliegenden Messgrößen sind in Anlage 10.4 zusammengestellt.

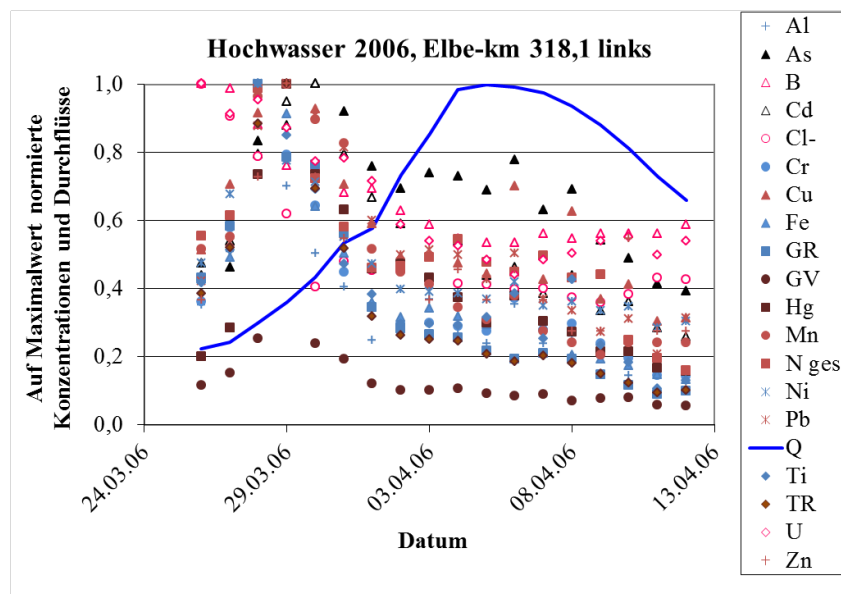


Abb. 6-1 Änderung der auf den Maximalwert normierten Ergebnisse ausgewählter Messgrößen während des Frühjahrshochwassers 2006.

Die in Abb. 6-1 gewählte Darstellung soll lediglich veranschaulichen, dass die höchsten Konzentrationen aller untersuchten Messgrößen zu Beginn der Hochwasserwelle, zeitlich lange vor dem Erreichen des Scheitels des Durchflusses gemessen wurden.

Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurden in einem weiteren Schritt alle betrachteten Parameter nach dem Zeitpunkt des Auftretens ihres Maximalwertes sortiert (Tab. 6-1). Im Ergebnis der in Tab. 6-1 vorgenommenen Sortierung bilden sich Gruppen von Parametern aus, deren Zugehörigkeit zur jeweiligen Gruppe gut durch gemeinsame Merkmale bezüglich gemeinsamer Quellen/Prozesse erklärt werden kann.

Tab. 6-1 Zeitliches Auftreten der Maximalwerte der normierten Metallkonzentrationen bei Elbe-km 318,1 links während des Frühjahrshochwassers 2006

Datum	B	Cl	U	Al	Cr	Fe	GR	Ni	Ti	Cu	Hg	Mn	Pb	TR	GV	N ges	Zn	As	Cd
26.03.06	1,00	1,00	1,00	0,35	0,36	0,43	0,43	0,47	0,41	0,51	0,20	0,52	0,42	0,38	0,12	0,55	0,36	0,47	0,44
27.03.06	0,99	0,91	0,91	0,51	0,58	0,49	0,58	0,68	0,51	0,71	0,28	0,55	0,53	0,52	0,15	0,61	0,55	0,46	0,54
28.03.06	0,88	0,79	0,95	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,91	0,74	0,97	0,88	0,88	0,25	0,98	0,73	0,83	0,79
29.03.06	0,76	0,62	0,87	0,70	0,79	0,91	0,79	0,78	0,85	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,88	0,95
30.03.06	0,76	0,40	0,77	0,50	0,64	0,64	0,76	0,71	0,69	0,93	0,74	0,90	0,91	0,69	0,24	0,72	0,73	1,00	1,00
31.03.06	0,68	0,48	0,78	0,40	0,45	0,50	0,56	0,55	0,47	0,71	0,63	0,83	0,81	0,52	0,19	0,58	0,55	0,92	0,79
01.04.06	0,69	0,45	0,72	0,25	0,35	0,36	0,34	0,47	0,38	0,59	0,46	0,52	0,60	0,32	0,12	0,46	0,45	0,76	0,67
02.04.06	0,63	0,45	0,59	0,27	0,30	0,31	0,28	0,40	0,3	0,49	0,47	0,45	0,50	0,26	0,10	0,46	0,45	0,69	0,59
03.04.06	0,59	0,42	0,54	0,37	0,30	0,34	0,27	0,39	0,3	0,49	0,43	0,41	0,51	0,25	0,10	0,49	0,36	0,74	
04.04.06	0,55	0,42	0,52	0,26	0,29	0,32	0,26	0,38	0,29	0,47	0,37	0,34	0,50	0,24	0,11	0,54	0,45	0,73	0,54
05.04.06	0,53	0,41	0,48	0,24	0,28	0,29	0,22	0,37	0,31	0,44	0,30	0,31	0,43	0,21	0,09	0,48	0,36	0,69	0,44
06.04.06	0,53	0,40	0,44	0,35	0,37	0,38	0,19	0,42	0,38	0,70	0,38	0,38	0,50	0,18	0,09	0,45	0,45	0,78	0,46
07.04.06	0,56	0,40	0,48	0,24	0,28	0,29	0,21	0,35	0,25	0,42	0,31	0,28	0,37	0,20	0,09	0,49	0,36	0,63	0,38
08.04.06	0,55	0,37	0,50	0,26	0,30	0,20	0,19	0,36	0,43	0,63	0,27	0,24	0,33	0,18	0,07	0,43	0,27	0,69	0,44
09.04.06	0,56	0,36	0,54	0,20	0,24	0,19	0,15	0,33	0,23	0,37	0,22	0,21	0,27	0,15	0,08	0,44	0,27	0,54	0,33
10.04.06	0,56	0,38	0,55	0,14	0,20	0,17	0,12	0,35	0,18	0,41	0,22	0,24	0,31	0,12	0,08	0,25	0,55	0,49	0,36
11.04.06	0,56	0,43	0,50	0,10	0,14	0,15	0,09	0,28	0,11	0,30	0,17	0,24	0,21	0,09	0,06	0,19	0,27	0,41	0,28
12.04.06	0,59	0,43	0,54	0,10	0,14	0,13	0,10	0,30	0,13	0,31	0,16	0,24	0,31	0,10	0,06	0,16	0,27	0,39	0,26
Gruppe:	Verdünnung			Erosion						Saale									Mulde

Innerhalb einer Gruppe zusammengefasste Parameter zeichnen sich durch folgende Gemeinsamkeiten aus:

- *Gruppe 1 (Verdünnung):* Bestandteile dieser Gruppe sind B, Cl⁻ und U. Parameter dieser Gruppe zeichnen sich durch ein relativ stabiles Konzentrationsniveau unter normalen Durchflussbedingungen aus. Sie werden vorwiegend gelöst transportiert. Die höchsten Konzentrationen werden zu Beginn der Hochwasserwelle gemessen. Im weiteren Verlauf des Ereignisses werden sie verdünnt. Nach Ablauf des Hochwassers wird wieder das ursprüngliche Konzentrationsniveau erreicht. Während Cl⁻ und U geogene und anthropogene Einflüsse aus Bergbau und Industrie widerspiegeln, kann B als Indikator für Einflüsse von Kläranlagen betrachtet werden [99].

- *Gruppe 2 (Erosion):* Neben geogenen Anteilen von Cr und Ni, sind in dieser Gruppe mit Al, Fe und Ti Vertreter typischer Sediment- und Bodenbestandteile enthalten. Metalle dieser Gruppe werden in der Elbe überwiegend partikulär transportiert. Ihre Konzentration während der Hochwasserwelle wird durch die einsetzende Erosion von Böden und Bühnenfeldsedimenten oberhalb der Messstelle zu Beginn des Ereignisses bestimmt. Das Auftreten des Maximalwertes des Glührückstandes in dieser Gruppe unterstreicht den hohen anorganischen Anteil der suspendierten partikulären Stoffe dieser Gruppe.

- *Gruppe 3 (Saale):* Zu den Parametern dieser Gruppe zählen der Trockenrückstand und Glühverlust der abfiltrierbaren Stoffe, die Gesamtpartikelkonzentration sowie die Metalle Cu, Hg, Mn, Pb, und Zn. Sie stellen Indikatoren für die Beeinflussung der Wassergüte der Messstelle durch die Saale dar [77]. Alle angeführten Metalle sind Bestandteile kontaminierter Altsedimente [34]. Darüber hinaus spiegeln Pb, Cu und Zn Einflüsse des Altbergbaus [103] und Hg Einflüsse früherer Industriebetriebe im Einzugsgebiet der Saale [5] wider. Das Auftreten der Maximalwerte des Glühverlustes sowie der Feinpartikelkonzentrationen kann durch die Zusammensetzung der Sedimente in den Stauhaltungen der Saale erklärt werden. So ergab die Bestimmung der BET-Oberfläche eines in einer Stauhaltung der Saale entnommenen Sedimentkernes eine doppelt so hohe spezifische Oberfläche im Vergleich zu einem aus einem Bühnenfeld der Elbe entnommenen Sedimentkern [162]. Die höhere BET-Oberfläche des Saalesediments ist auf einen höheren Anteil an Feinpartikeln zurückzuführen [162].

- *Gruppe 4 (Mulde):* Die Bestandteile dieser Gruppe As und Cd stellen typische Indikatoren für Belastungseinträge aus der Mulde dar [77, 99].

Die gruppentypischen Konzentrationsverläufe werden am Beispiel eines Vertreters jeder Gruppe in Abb. 6-2 dargestellt.

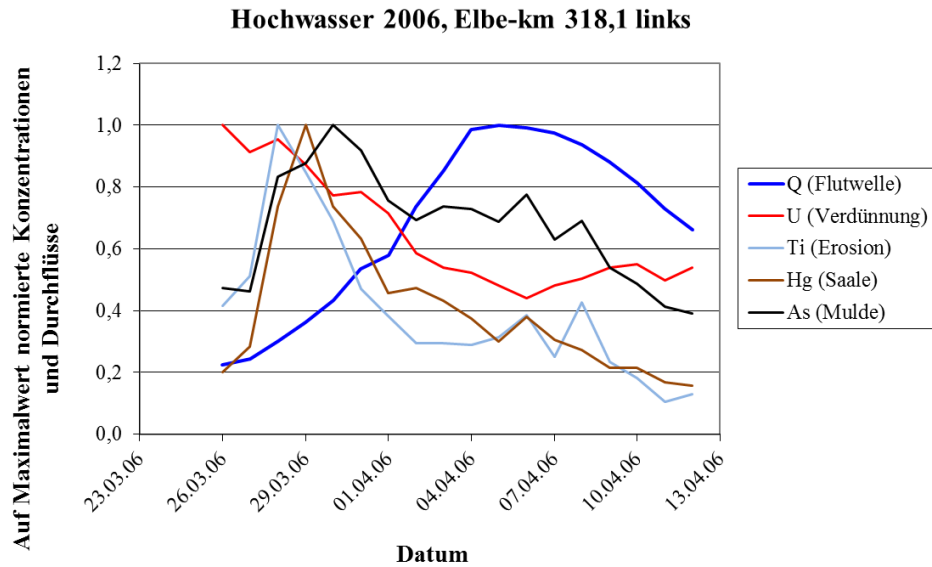


Abb. 6-2 Änderung der auf den Maximalwert normierten Ergebnisse von Durchfluss (Q), Uran (U), Titan (Ti), Quecksilber (Hg) und Arsen (As) während des Frühjahrshochwassers 2006

Die nachgewiesene innere Struktur der Hochwasserwelle 2006 kann sowohl aus dem Auftreten typischer Indikatorparameter für Verdünnung, Erosion, Saaleeinfluss und Muldeeinfluss, als auch aus den hydrologischen Gegebenheiten abgeleitet werden. Auf Grund der Lage der Messstelle unterhalb einer Kette von Bühnenfeldern sowie 27 km bzw. 59 km unterhalb der Mündung von Saale- und Mulde, lässt sich die Reihenfolge des Auftretens der Maximalkonzentrationen ebenfalls erklären. Eine zeitliche Verschiebung der Peaks in Richtung des Hochwasserscheitels, z. B. im Ergebnis künftiger Untersuchungen, würde auf eine Verlagerung des Schwerpunktes der Schadstoffdepots aus den Bühnenfeldern und den Mündungsbereichen der Nebenflüsse Saale und Mulde in von der Messstelle entfernter gelegene Abschnitte des Einzugsgebietes hinweisen.

6.1.2 Verteilungsverhalten

Nachfolgend soll geprüft werden, ob sich die Zugehörigkeit der Metalle zu einer der in Tab. 6-1 gebildeten Gruppen neben der Herkunft aus unterschiedlichen Quellen auch durch Unterschiede im Verteilungsverhalten gelöst/kolloidal/partikulär erklären lässt. Dazu werden die gemessenen Metallkonzentrationen in der homogenisierten Gesamtprobe, im Filtrat $< 0,45 \mu\text{m}$ und im Filtrat $< 0,02 \mu\text{m}$ untereinander verglichen. In dieser Arbeit wird die

Differenz der in der homogenisierten Gesamtprobe und im Filtrat gemessenen Werte näherungsweise als partikuläre Konzentration betrachtet. Die Differenz der im Filtrat $< 0,45 \mu\text{m}$ und im Filtrat $< 0,02 \mu\text{m}$ gemessenen Konzentrationen gibt einen groben Hinweis auf den kolloidalen Anteil innerhalb der operationell definierten gelösten Fraktion $< 0,45 \mu\text{m}$.

In Tab. 6-2 wird ein Überblick über die berechneten prozentualen Anteile aller betrachteten Metallfraktionen an der Gesamtkonzentration, geordnet nach steigendem partikulären Anteil gegeben. Die Tabelle enthält keine Angaben für Hg und Cd. Für den Parameter Hg wurde nur die Gesamtkonzentration bestimmt. Im Falle von Cd konnte keine Berechnung vorgenommen werden, da die Analysenergebnisse zu dicht an der Bestimmungsgrenze der Methode lagen.

Tab. 6-2 Minimum, Maximum und Mittelwert der analysierten Gesamtkonzentrationen, mit mittlerem prozentualen Anteil an den Teilfraktionen sowie Zuordnung zu den gebildeten Gruppen nach Tab. 6-1, Hochwasser 2006, Elbe-km 318,1 links

Metall	Gesamtkonzentration ($\mu\text{g/L}$)			Mittlerer Anteil an Gesamtfraktion (%)			Gruppenzuordnung			
	Minimum	Maximum	Mittelwert	$< 0,02 \mu\text{m}$	$< 0,45 \mu\text{m}$	Partikulär	Verdünnung	Erosion	Saale	Mulde
U	0,9	1,9	1,3	64,9	81,6	18,4	X			
As	2,5	6,3	4,2	47,3	54,0	46,0				X
Ni	4,5	16,0	7,5	47,9	49,9	50,1		X		
Zn	30,0	110	51,0	$< 33,0$	44,0	56,0			X	
Cu	4,9	16,3	9,2	27,8	34,0	66,0			X	
Mn	60,0	290	135	29,0	30,0	70,0			X	
Pb	3,1	16,0	8,1	$< 16,3$	$< 16,3$	$> 83,7$			X	
Al	970	9 800	3 264	$< 10,3$	$< 10,3$	$> 89,7$		X		
Fe	870	7 210	2 743	$< 1,1$	9,5	90,5		X		
Cr	2,7	18,5	7,0	5,9	7,8	92,2		X		
Ti	38,0	362	141	0,7	2,4	97,6		X		

Die Zugehörigkeit der Metalle zu einer der in Tab. 6-1 gebildeten Gruppen, ist nur teilweise durch Unterschiede im Verteilungsverhalten gelöst/kolloidal/partikulär zu erklären.

Gelöste und partikuläre Anteile an der Gesamtkonzentration

Der partikuläre Anteil an der Gesamtkonzentration ist für U, als Vertreter der Gruppe Verdünnung, mit 18,4 % am geringsten, gefolgt von dem schwerpunktmäßig aus der Mulde eingetragenen As mit 46 %. Konsequenterweise sind die partikulären Anteile in der Gruppe Erosion mit ca. 90 - 100 % am höchsten. Eine Ausnahme bildet Nickel mit ca. 50 % partikulärem Anteil an der Gesamtkonzentration. Schwerpunktmäßig aus der Saale eingetragene Metalle nehmen eine Zwischenstellung ein. Ihr partikulärer Anteil schwankt zwi-

schen 56 und > 83,7 %. Die Ergebnisse dieser Arbeit stimmen mit Untersuchungen während des Hochwassers 2005 überein, die ebenfalls an der Messstelle Magdeburg durchgeführt wurden [33].

Im Vergleich der beiden Ereignisse nahmen die gelöst transportierten Anteile innerhalb der Gesamtfraktion in folgender Reihenfolge ab:

Hochwasser 2005: U > As, Ni > Cu, Zn > Mn > Cr > Al, Pb, Fe

Hochwasser 2006: U > As, Ni > Zn, Cu > Mn > Pb, Al, Fe, Cr > Ti

Die Ähnlichkeit der Ergebnisse der Untersuchungen 2005 und 2006 lässt auf vergleichbare Bedingungen im Hinblick auf Quellen, Transport und Verbleib der Metalle im Einzugsgebiet der Mittel- und Unterelbe schließen.

Im Unterschied zu Hochwasserereignissen wird das Verteilungsverhältnis gelöst/partikulär bei Niedrigwasser stärker durch Komplexierungsprozesse [29, 163] und, in der eutrophierten Elbe, besonders durch die saisonale Dynamik der Phytoplanktonentwicklung [99, 131] beeinflusst. Rezente Einträge von Metallen in die Elbe, z. B. aus Entwässerungssystemen des Altbergbaus, erfolgen überwiegend in gelöster Form [95]. Durch Wechselwirkung (Anlagerung/Aufnahme) mit dem Phytoplankton [75, 76] können sie vorübergehend dem gelösten Transport entzogen werden. Mit dem Absterben des Phytoplanktons können Metalle durch Lysierung von Zellen wieder freigesetzt werden oder zusammen mit dem Plankton in Stillwasserbereichen sedimentieren.

Im Ergebnis von Untersuchungen bei Niedrigwasser im Längsprofil der Elbe [99] konnten insbesondere für die Metalle Fe, Mn, Cu, Cr und Ni Wechselwirkungen mit dem Phytoplankton der Elbe nachgewiesen werden.

Die chemometrische Aus- und Bewertung an der Messstelle Magdeburg bei Niedrigwasser 2003 erhobener Daten ergab eine Abnahme der gelösten Konzentrationen von Zn, Mn, Fe, As und Ni im Zuge der saisonalen Entwicklung von Phytoplankton [29]. Ein Beispiel für den Verlauf der Konzentrationen von Chlorophyll-a und gelöstem Arsen (eigene, unveröffentlichte Daten) wird in Abb. 6-3 gegeben.

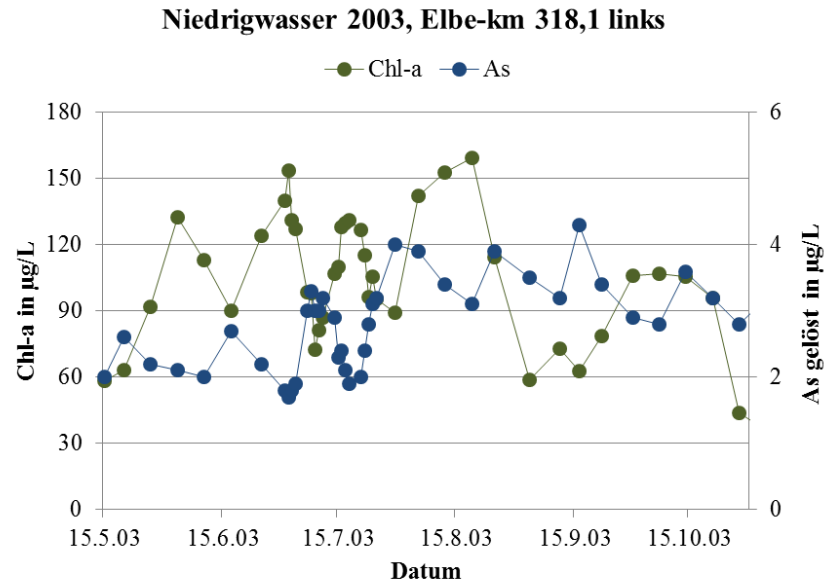


Abb. 6-3 Änderung der Konzentrationen von Chlorophyll-a (Chl-a) sowie von gelöstem Arsen (As gelöst) während des Niedrigwassers der Elbe 2003

Kolloidale Anteile innerhalb der gelösten Fraktion

Der aus der Differenz der Konzentrationen nach Filtration $< 0,45 \mu\text{m}$ und $< 0,02 \mu\text{m}$ näherungsweise ermittelte kolloidale Anteil innerhalb der operationell definierten gelösten Fraktion spielte nicht die erwartete Rolle [53, 70]. Der „kolloidale Anteil“ innerhalb der operationell definierten gelösten Fraktion nahm in folgender Reihenfolge ab:

U (16,7 %) > Zn (> 11 %) > Fe (> 8,4 %) > As (6,7 %) > Cu (6,2 %) > Mn, Ti, Cr, Ni (1 - 2 %)

Nennenswerte kolloidale Anteile wurden nur für U, Zn und Fe ermittelt. In dieser Gruppe wäre auch Al zu erwarten [65]. Die Al-Konzentrationen im Filtrat $< 0,02 \mu\text{m}$ konnten jedoch auf Grund von Al-Blindwerten der Filter nicht ermittelt werden.

Abschließend werden die gelösten, kolloidalen und partikulären Anteile innerhalb der Gesamtfraktion für jeweils einen Vertreter der in Tab. 6-1 gruppierten Metalle als prozentuale Anteile innerhalb der Gesamtfraktion sowie als Box-Whisker-Plots der jeweiligen Konzentrationen beispielhaft dargestellt (Abb. 6-4 bis Abb. 6-7). Abbildungen für weitere in den verschiedenen Gruppen enthaltene Metalle sind in Anlage 10.5 enthalten.

- Gruppe 1: Verdünnung

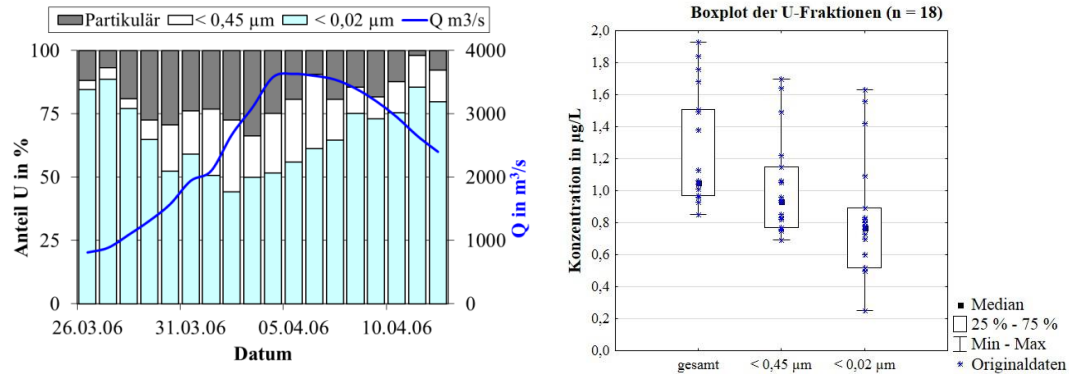


Abb. 6-4 Prozentualer Anteil der Teilfraktionen an der Gesamtkonzentration für U (links) und Box-Plots der U-Konzentrationen (rechts)

- Gruppe 2: Erosion

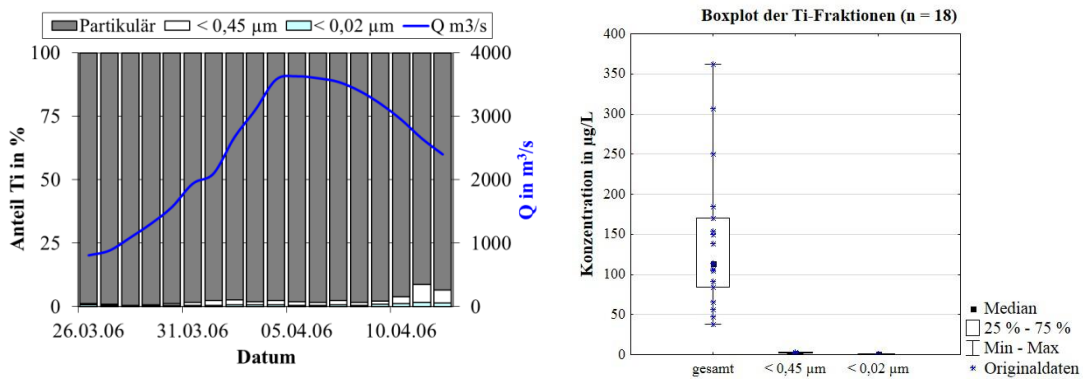


Abb. 6-5 Prozentualer Anteil der Teilfraktionen an der Gesamtkonzentration für Ti (links) und Box-Plots der Ti-Konzentrationen (rechts)

- Gruppe 3: Saale

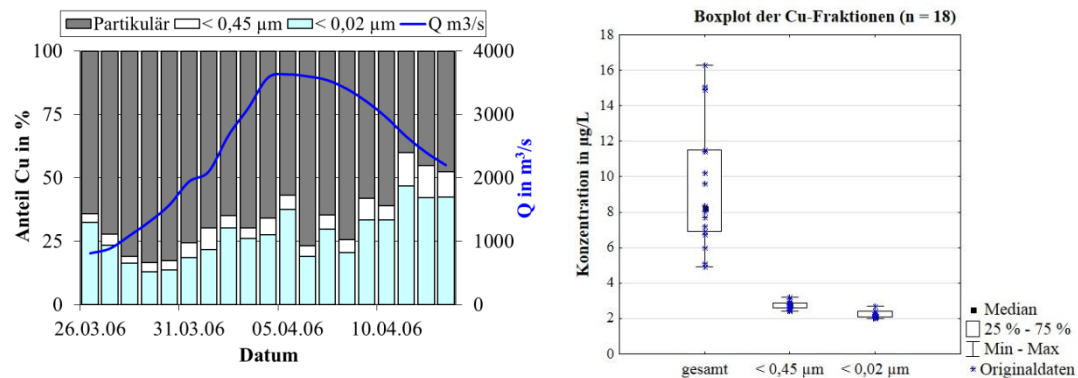


Abb. 6-6 Prozentualer Anteil der Teilfraktionen an der Gesamtkonzentration für Cu (links) und Box-Plots der Cu-Konzentrationen (rechts)

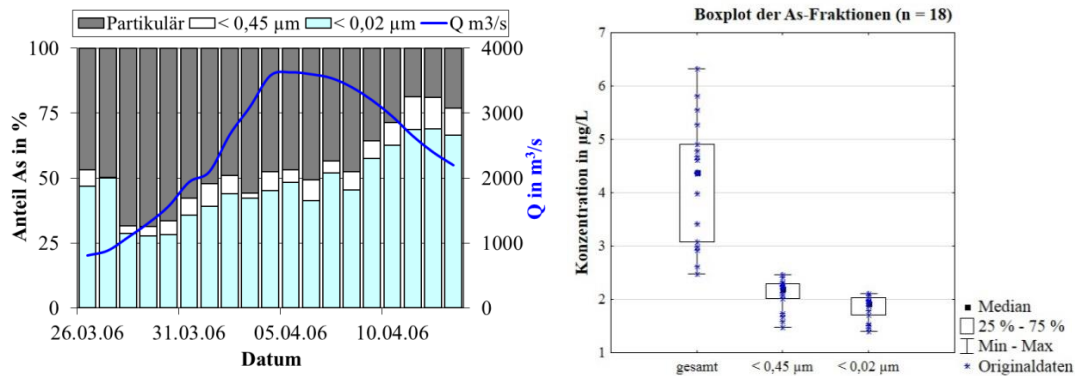
- Gruppe 4: Mulde

Abb. 6-7 Prozentualer Anteil der Teilfraktionen an der Gesamtkonzentration für As (links) und Box-Plots der As-Konzentrationen (rechts)

6.1.3 Chemometrische Überprüfung der aufgestellten Hypothesen

Durch Anwendung von Clusteranalyse und Faktorenanalyse sollen sowohl die Hypothese zur Probennahmestrategie als auch die Plausibilität der aus den Ergebnissen abgeleiteten Hypothesen zur inneren Struktur der Hochwasserwelle überprüft werden.

Zur Überprüfung der Probennahmestrategie wurde eine Clusteranalyse der Probennahmetage (Abb. 6-8) vorgenommen und die Ergebnisse mit dem Verlauf der partikulären Stoffkonzentrationen während der Hochwasserwelle verglichen (Abb. 6-9). Zur Überprüfung der Aussagen zur inneren Struktur der Wasserbeschaffenheit der Hochwasserwelle wurde eine Clusteranalyse der Messgrößen (6-10) durchgeführt und durch eine Faktorenanalyse der Messgrößen (Tab. 6-3) ergänzt. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Prüfung auf Normalverteilung (Anlage 10.2) wurde die Faktorenanalyse mit logarithmierten Konzentrationen der Metalle durchgeführt. Der Parameter Cd wurde nicht in die Berechnungen einbezogen, da die Werte der Cd-Konzentrationen häufig in der Nähe der Bestimmungsgrenze lagen.

Überprüfung der Aussagen zur Probennahmestrategie

Im Ergebnis der Clusteranalyse (Abb. 6-8) sind zwei Cluster von Probennahmetagen zu erkennen, die den Zeitraum vor (C1) und nach (C2) Erreichen des Hochwasserscheitels charakterisieren. Wie aus Abb. 6-9 hervorgeht, bildet C1 das Hauptereignis der Sedi-

menterosion während der Hochwasserwelle vollständig ab. C1 reicht von der Erfassung der partikulären Stoffkonzentrationen am Beginn des Ereignisses über die Erfassung der Maximalwerte bis zur Abnahme der Konzentrationen mit zunehmender Verdünnung durch den ansteigenden Durchfluss. C1 endet mit Erreichen des Konzentrationsniveaus am Beginn des Ereignisses (nach 6 Tagen). Charakteristisch für C2 ist die Erfassung des Scheitels der Hochwasserwelle. Die partikulären Stoffkonzentrationen werden dabei weiter verdünnt und fallen unter das Konzentrationsniveau zu Beginn des Ereignisses. Hervorzuheben ist, dass die Maximalwerte der Stoffkonzentrationen sehr lange vor Erreichen des Hochwasserscheitels gemessen wurden (Abb. 6-9).

Durch das Ergebnis der Clusteranalyse wird bestätigt, dass ist ein frühzeitiger Start von Hochwassermessprogrammen notwendig ist, wenn die Sedimenterosion bei Hochwasser, alternativ zu Messungen der Erosionsstabilität von Sedimenten, erfasst werden soll. Die Bedeutung der Wahl des richtigen Startpunktes der Messkampagne für die Bewertung von Hochwasserereignissen wurde auch am Beispiel des Elbehochwassers 2005 durch Anwendung chemometrischer Methoden nachgewiesen [31].

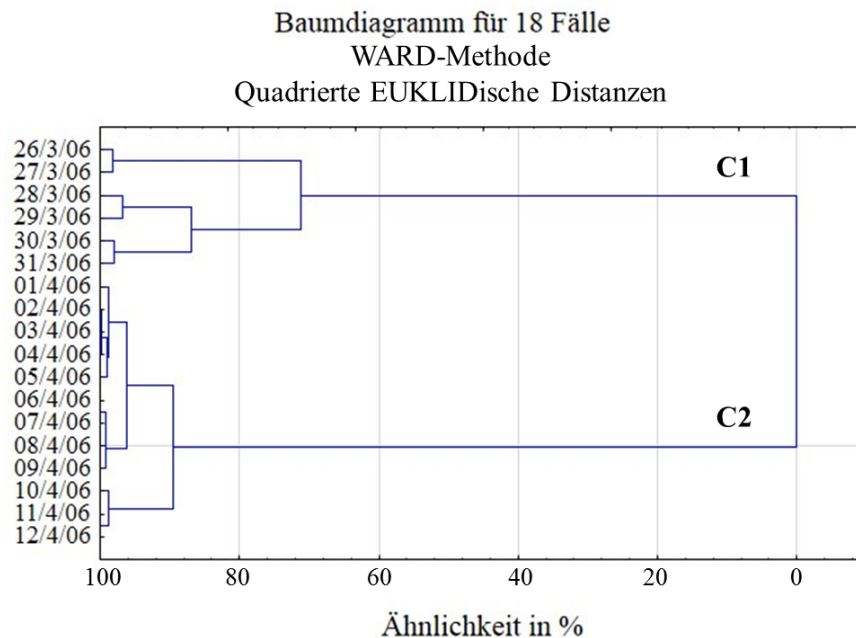


Abb. 6-8 Clusteranalyse der Probennahmetage, Frühjahrshochwasser 2006, Elbe-km 318,1 links

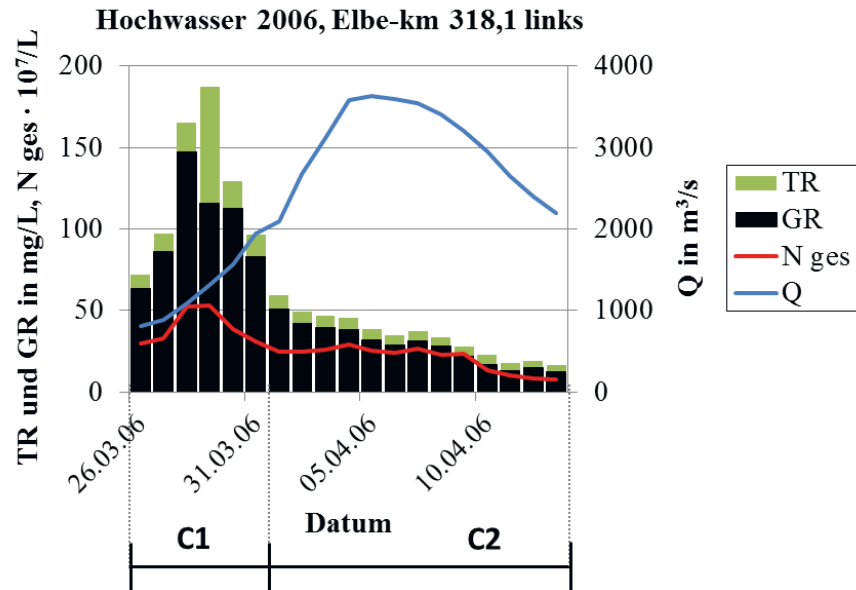


Abb. 6-9 Änderung der Konzentrationen von Trockenrückstand (TR), Glührückstand (GR) und Gesamtpartikelanzahl (N ges) in Abhängigkeit des Durchflusses (Q) während des Frühjahrshochwassers 2006; C1 und C2: Cluster der Probennahmetage aus Abb. 6-8

Überprüfung der Aussagen zur inneren Struktur der Hochwasserwelle

Die Clusteranalyse der Variablen führt zur Ausbildung von 2 Hauptclustern C1 und C2, wobei C2 in zwei Untercluster C2-1 und C2-2 aufgespalten ist (Abb. 6-10).

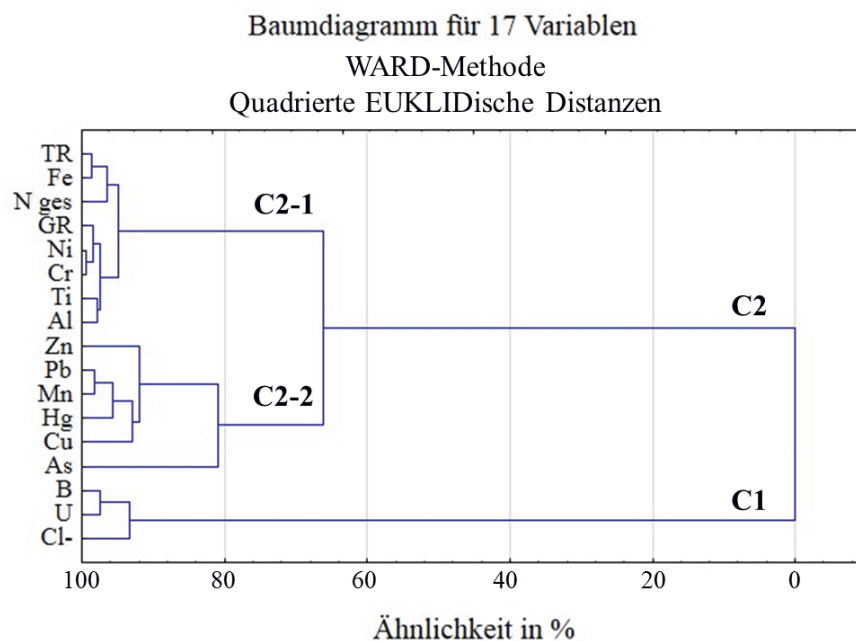


Abb. 6-10 Clusteranalyse der Untersuchungsparameter, Frühjahrshochwasser 2006, Elbe-km 318,1 links

Cluster C1 unterscheidet sich deutlich von den übrigen Variablen. Im Unterschied zu den in C2 abgetrennten Variablen beinhaltet C1 mit B, U und Cl^- gelöst transportierte Stoffe, deren Konzentrationen mit dem auflaufenden Hochwasser verdünnt werden. Diese Aussage geht konform mit dem Ergebnis der deskriptiven Statistik und ist vergleichbar mit der aus Tab. 6-1 abgeleiteten Gruppe 1-Verdünnung.

In C2 werden die in Tab. 6-1 abgebildeten Gruppen 2 – 4 zusammengefasst. C2 umfasst Variable, deren partikuläre Konzentrationen im Verlauf der Hochwasserwelle vorübergehend erhöht sind. Innerhalb dieser Variablen beinhalten die beiden Untercluster die Gruppe der Variablen mit hohem geogenen Anteil (C2-1) und anthropogenem Anteil (C2-2). Im Vergleich zu den in Tab. 6-1 dargestellten Ergebnissen enthält C2-1 im Wesentlichen die Variablen der Gruppe 2-Erosion sowie den TR und die Gesamtpartikelzahl. Letztere werden in Tab. 6-1 innerhalb der Gruppe 3-Saale abgetrennt. Diese teilweise Überschneidung der Gruppenzugehörigkeit ist durch die starke Beeinflussung der Buhnenfelder oberhalb der Messstelle Magdeburg durch die Wasserbeschaffenheit der Saale zu erklären. Wegen der verzögerten Einmischung der Saale in die Elbe enthält das Wasser der Elbe bei km 318,1 am linken Ufer der Elbe noch zu etwa 30 % Saalewasser [77]. Innerhalb des anthropogen geprägten Clusters C2-2 ist eine weitere, wenn auch geringer ausgeprägte, Abtrennung von As zu erkennen. Das ist mit der in Tab. 6-1 sichtbaren Unterscheidung zwischen Gruppe 3-Saale und Gruppe 4-Mulde vergleichbar. Insgesamt bilden sowohl die Ergebnisse der Clusteranalyse der Variablen als auch die in Tab. 6-1 deskriptiv dargestellten Ergebnisse die innere Struktur der Hochwasserwelle ab.

Zur Überprüfung der Hypothese der inneren Struktur einer Hochwasserwelle wurde weiterhin eine Faktorenanalyse durchgeführt. Nach HORST sollte bei Anwendung dieser Methode die Anzahl der Fälle mindestens das Dreifache der Anzahl der Variablen betragen [121]. Der zur Verfügung stehende Datensatz des Hochwassers 2006 weist ein ungünstiges Verhältnis von Fällen (18 Probennahmetage) zu Variablen (17 Messgrößen) auf. Zur Reduzierung der Anzahl der Variablen wurden nur die während des Hochwassers gemessenen Konzentrationen der Metalle einer Faktorenanalyse unterzogen.

Im Ergebnis der Faktorenanalyse (Tab. 6-3) wurden 2 Faktoren extrahiert, die die Gesamtvarianz des Datensatzes mit 80,2 % (Faktor 1) und 11,7 % (Faktor 2) zu 91,9 % erklären. Anhand der Ergebnisse der Faktorenanalyse ist nur eine Unterscheidung zwischen bei Hochwasser überwiegend partikulär transportierten, erodierten Stoffen (Faktor 1) und vorwiegend gelöst transportierten Stoffen (Faktor 2) möglich. Faktor 2 enthält mit Faktorladungen $> 0,9$ die in Tab. 6-1 sowie die im Cluster C1 der Clusteranalyse der Gruppe 1-Verdünnung zugeordneten Variablen B und U (Abb. 6-10) sowie zusätzlich Ni (Gruppe 2-Erosion in Tab. 6-1). Die Extraktion von Ni mit hoher Faktorladung (0,73) im Faktor 2 kann auf eine zusätzliche Beeinflussung der Ni-Konzentrationen durch das Grundwasser hinweisen.

Tab. 6-3 Faktorenanalyse, Frühjahrshochwasser 2006 ($n = 13$), Elbe-km 318,1 links, Faktorladungen: Varimax-Rotation, Extraktion: Hauptachsenfaktorisierung, rot markierte Ladungen $> 0,7$

Variable	Faktor 1	Faktor 2	h_i^2
B	0,11	0,99	0,98
Zn	0,72	0,47	0,94
U	0,24	0,93	0,98
Ti	0,78	0,55	0,99
Pb	0,86	0,44	0,97
Ni	0,66	0,73	0,99
Fe	0,77	0,60	1,00
Mn	0,71	0,64	1,00
Hg	0,95	0,21	0,98
Cu	0,82	0,48	0,99
Cr	0,76	0,62	1,00
As	0,96	-0,07	0,97
Al	0,76	0,57	0,98
Erkl. Varianz	80,2 %	11,7 %	

Neben dem für die Faktorenanalyse ungünstigen Verhältnis von Objekten zu Variablen ist ein möglicher Grund für die Ausbildung von nur 2 Faktoren im typischen, durch Verdünnung und Erosion gekennzeichneten Ablauf der Hochwasserwelle zu sehen. Das wird auch in dem in Abb. 6-11 dargestellten zeitlichen Verlauf der Faktorwerte sichtbar. In dieser Abbildung charakterisiert der Verlauf der Werte des Faktors 1 überwiegend Erosionsprozesse. Der Verlauf der Werte des Faktors 2 ist vorwiegend durch Verdünnung zu erklären. Trotz des ungünstigen Verhältnisses von Objekten zu Variablen ermöglicht die in dieser

Arbeit durchgeführte Faktorenanalyse das Auffinden von Strukturen innerhalb der untersuchten Hochwasserwelle.

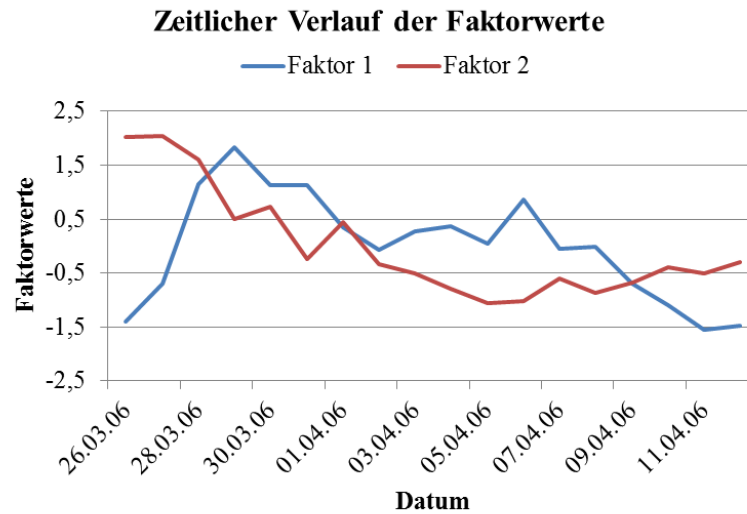


Abb. 6-11 Faktorenanalyse, Frühjahrshochwasser 2006 (n = 13), Elbe-km 318,1 links, zeitlicher Verlauf der Faktorwerte der Variablen

Eine weitere Möglichkeit zur Aufdeckung von Zusammenhängen zwischen den Variablen besteht in der graphischen Darstellung der Faktorladungen der extrahierten Faktoren (Abb. 6-12).

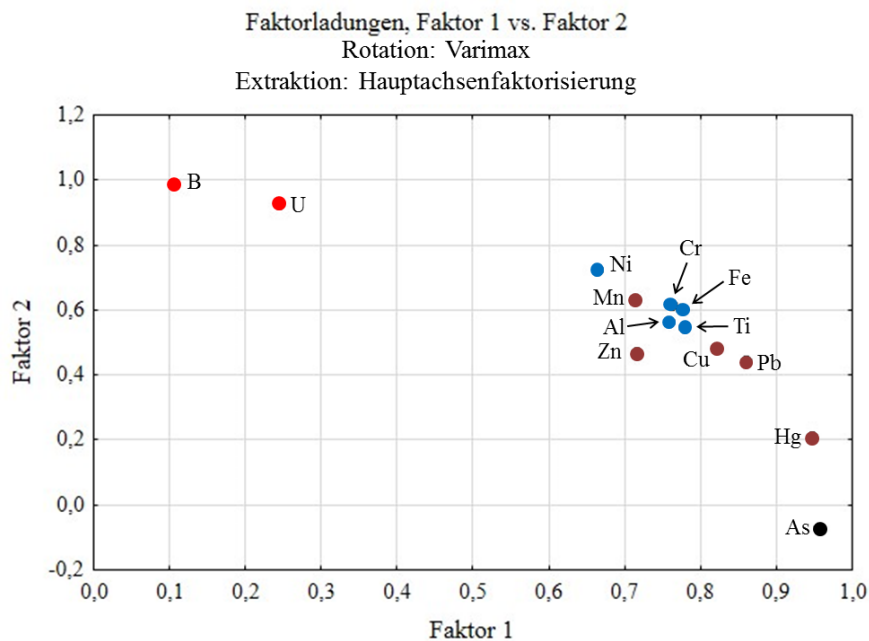


Abb. 6-12 Faktorenanalyse, Frühjahrshochwasser 2006, Elbe-km 318,1 links, Vergleich der Faktorladungen

Die farbliche Markierung der Datenpunkte in der Abbildung erfolgte analog der in Tab. 6-1 zur Markierung der Gruppen verwendeten Farben. Dabei unterscheidet sich die Lage der rot markierten Parameter B und U (Gruppe 1-Verdünnung, Tab. 6-1) im Koordinatensystem deutlich von der der übrigen Parameter. Etwas abgetrennt von einer Hauptgruppe ist die Lage von As (schwarz markiert, Gruppe 4-Mulde, Tab. 6-1). Die Hauptgruppe umfasst sowohl Parameter der Gruppe 2- Erosion (Tab. 6-1, blau markiert) als auch Parameter der Gruppe 3-Saale (Tab. 6-1, braun markiert). Wie bereits für die Clusteranalyse der Variablen diskutiert, ist das auf die starke Beeinflussung der Messstelle und ihrer oberhalb gelegenen Bühnenfelder durch die Wasserbeschaffenheit der Saale zurückzuführen. Eine Unterscheidung zwischen Merkmalen, die durch Erosionsprozesse geprägt werden von denen durch die Saale beeinflusst ist nur auf der Grundlage der Ergebnisse der deskriptiven Statistik möglich.

Fazit Kapitel 6.1:

Am Beispiel von Untersuchungen während des Frühjahrshochwassers 2006 wurde gezeigt, dass jede Hochwasserwelle eine innere Struktur der Gewässergüte aufweist. Vorausgesetzt, dass die Untersuchungen durchflussbezogen erfolgen und die am Beginn des Ereignisses einsetzende Erosion von Böden und Sedimenten erfasst wird, können daraus Rückschlüsse über wesentliche während des Ereignisses ablaufende Prozesse und aktuelle Eintragspfade von Schadstoffen gezogen werden.

Zur Aus- und Bewertung der Ergebnisse wurden deskriptive und multivariate statistische Methoden (Clusteranalyse, Faktorenanalyse) genutzt.

Die Ergebnisse der deskriptiven Statistik lassen eine Aufteilung aller Messwerte auf vier relevante Gruppen zu, die durch Verdünnung, Erosion, Saaleeinfluss und Muldeeinfluss beschrieben werden können. Die Zugehörigkeit der Metalle zu einer der gebildeten Gruppen lässt sich gut anhand empirisch ermittelter Indikatorparameter für Quellen des Stoffeintrags im Einzugsgebiet der Elbe begründen. Sie ist nur teilweise durch Unterschiede im Verteilungsverhältnis gelöst/kolloidal/partikulär während des Stofftransports erklärbar.

Die Zweckmäßigkeit der angewendeten Probennahmestrategie wurde durch die Ergebnisse der Clusteranalyse bestätigt.

Innerhalb der zur Darstellung der inneren Struktur der Hochwasserwelle getesteten multivariaten Methoden führten die Ergebnisse der Clusteranalyse der Variablen zur größten Übereinstimmung mit den empirisch abgeleiteten Hypothesen. Durch Anwendung der Faktorenanalyse konnten zwei latente Faktoren extrahiert werden, die die Varianz des Datensatzes zu mehr als 90 % erklären. Sie beinhalten Messgrößen, die die Erosion von Böden und Sedimenten während der Hochwasserwelle abbilden, und Messgrößen die Indikatoren für die Verdünnung von in der Regel gelöst transportierten Stoffen während der Hochwasserwelle darstellen.

In der Anwendung auf den Datensatz des Hochwassers 2006 besitzt die Faktorenanalyse gegenüber der Clusteranalyse den Nachteil, dass die Anzahl der betrachteten Messgrößen im Verhältnis zur Anzahl der durchgeführten Stichprobennahmen zu gering ist, um den Anforderungen der von Horst aufgestellten Regel zu genügen. Dennoch kann die Nutzung der Faktorenanalyse zur übersichtlichen Darstellung mehrdimensionaler Datensätze und, bei einer entsprechenden Fragestellung, als Datenreduktionsmethode von Vorteil sein.

6.2 Hochwasser als Indikator der Belastungsentwicklung

Durch die Ergebnisse der Clusteranalyse der Probennahmetage des Hochwassers 2006 konnte belegt werden, dass bei Anwendung der vorgeschlagenen Probennahmestrategie die für das Ereignis relevanten Erosionsprozesse an der Probennahmestelle vollständig erfasst werden können. Somit ist es möglich, Hochwässer, die nach einer vergleichbaren Probennahmestrategie und Analytik untersucht werden, untereinander zu vergleichen. Dabei kann ein Vergleich der bei Hochwasser auftretenden Maximalkonzentrationen relevanter Wasserinhaltsstoffe über einen längeren Zeitraum Hinweise auf die Belastungsentwicklung in einem Einzugsgebiet, bezogen auf den betreffenden Parameter liefern.

Am Beispiel typischer Indikatorparameter der für das Hochwasser 2006 in Tab. 6-1 beschriebenen Gruppen wird nachfolgend die Entwicklung der bei Hochwasser auftretenden Maximalkonzentrationen im Zeitraum zwischen 1995 und 2006 diskutiert. Zur Vergleichbarkeit der Ereignisse sind nachfolgend in den Abb. 6-13 bis Abb. 6-18 die jeweiligen Durchflüsse und Stoffkonzentrationen in „Tagen nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes“ des Durchflusses ($800 \text{ m}^3/\text{s}$) aufgetragen.

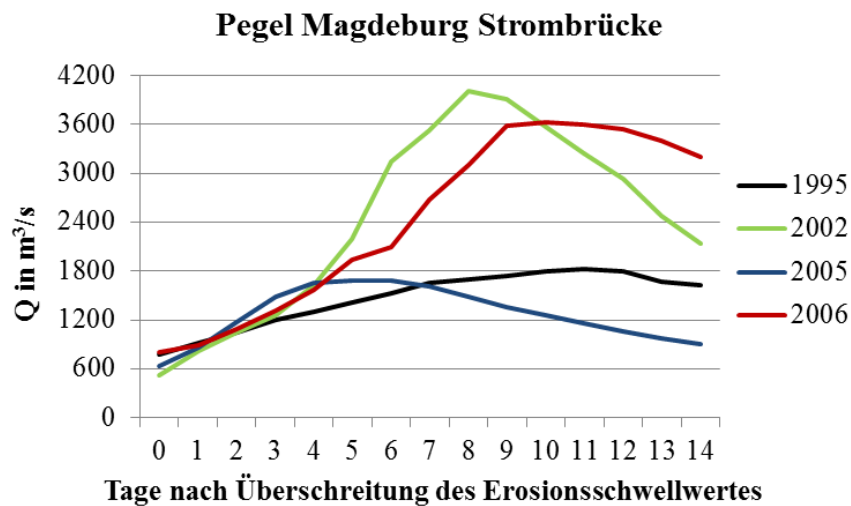


Abb. 6-13 Änderung des Durchflusses (Q) ausgewählter Hochwässer nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von $800 \text{ m}^3/\text{s}$, Pegel Magdeburg, Elbe-km 326,67; aus [160]

Bezüglich der Durchflüsse (Abb. 6-13) unterscheiden sich die Extremereignisse 2002 und 2006 (Hochwässer des Typs A nach [87]) deutlich von den Hochwasserereignissen 1995 und 2005, deren Durchflüsse in der Nähe des MHQ lagen. Entsprechend der Kategorisierung nach [87] waren die Hochwässer 2002 und 2006 von Bedeutung für das gesamte Einzugsgebiet der Elbe, die der Jahre 1995 und 2005 bedeutsame Ereignisse für das Teileinzugsgebiet der Mittleren Elbe. Mit Ausnahme des Hochwassers im August 2002 handelte es sich um Frühjahrshochwässer. Allen Ereignissen gemeinsam war die erforderliche Öffnung des Pretziener Wehres. Dadurch waren die Überschwemmungsverhältnisse oberhalb der Messstelle annähernd vergleichbar.

Vergleich der Uran-Konzentrationen (2006: Gruppe 1-Verdünnung)

Der Verlauf der U-Konzentrationen unterscheidet sich deutlich von dem der übrigen Metalle. Der Trend der Konzentrationen ist bei allen Ereignissen ähnlich. Wie bereits für das Hochwasser 2006 beschrieben, nehmen die Anfangskonzentrationen mit steigendem Abfluss ab. Bei Weiterführung der Untersuchungen würden sie mit Erreichen des Ausgangswertes des Durchflusses wieder auf das ursprüngliche Konzentrationsniveau ansteigen. Das deutet auf ein relativ gleichbleibendes Belastungsniveau im Einzugsgebiet der Mittel- und Unterelbe hin.

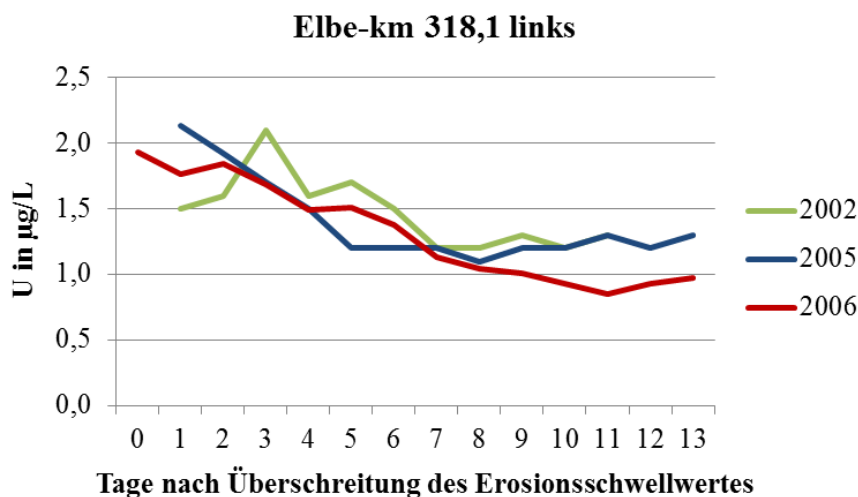


Abb. 6-14 Änderung der Uran-Konzentration (U) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von $800 \text{ m}^3/\text{s}$ (1995: keine Daten vorhanden), aus [160]

Insgesamt ist das aktuelle Belastungsniveau der Mittel- und Unterelbe auf Grund erfolgter Sanierungsmaßnahmen in Altbergbaugebieten vergleichsweise gering. Aus bergbaugesättigten Nebenflüssen heute noch eingetragene U-Konzentrationen, z. B. im Einzugsgebiet der Saa- le [95, 96, 164], werden im Verlauf der Fließstrecke verdünnt. Die mittlere globale U-Konzentration in Flusswasser wurde nach Studien an 250 Flüssen mit $0,3 \mu\text{g/L}$ angegeben [165]. In natürlichen Wässern kann die U-Konzentration in Abhängigkeit geologischer Faktoren und der Quellen der U-Einträge bis auf $10 \mu\text{g/L}$ erhöht sein [166]. Die in Abb. 6-14 dargestellten U-Konzentrationen liegen geringfügig über $2 \mu\text{g/L}$.

Vergleich der Nickel-Konzentrationen (2006: Gruppe 2-Erosion)

Ein differenzierteres Bild ergibt sich aus dem Vergleich der Ni-Konzentrationen (Abb. 6-15). Eine dauerhafte Verbesserung der Nickelbelastung im Einzugsgebiet der Mitt- leren Elbe müsste sich in abnehmenden Maximalwerten bei Hochwasser nach 1995 wider- spiegeln. Die Maximalwerte der Ni-Konzentrationen bei Hochwasser zeigen jedoch keinen abnehmenden Trend nach 1995. Nach dem Rückgang punktueller Belastungen in den Ne- benflüssen Zwickauer Mulde, Vereinigte Mulde, Ilm, Weiße Elster und Wipper [5] sind die heutigen Nickelkonzentrationen hauptsächlich geogenen Quellen zuzuschreiben [167].

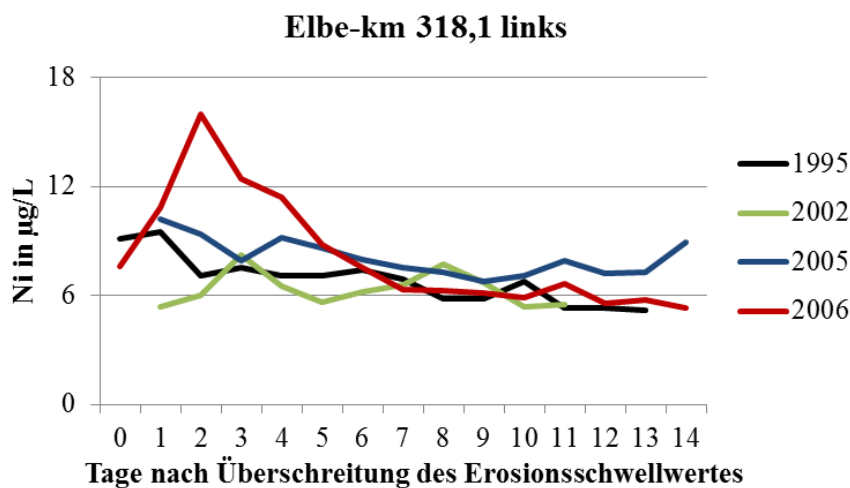


Abb. 6-15 Änderung der Nickel-Konzentration (Ni) bei Hochwasser nach Überschrei- tung des Erosionsschwellwertes von $800 \text{ m}^3/\text{s}$, aus [160]

Die höchsten abgebildeten Nickelkonzentrationen wurden während des Extremhochwas- sers 2006 gemessen. Charakteristisch für dieses Ereignis war das Tauen von hohen Schneerücklagen mit relativ hohem Wasseranteil in den Mittelgebirgen nach einer lang

anhaltenden Frostperiode. Das führte zu einem sehr steilen Anstieg der Durchflüsse [85], einhergehend mit einer verstärkten Erosion von Böden und Sedimenten. Die Nickelkonzentrationen bei Elbe-km 318,1 werden maßgeblich durch Einträge aus der Saale bestimmt [77]. Dieses Ergebnis wird durch einen Vergleich der Ni-Konzentrationen während des Extremhochwassers 2006 mit den während des Jahrhunderthochwassers der Elbe 2002 gemessenen Werten bestätigt. Typisch für das Jahrhunderthochwasser 2002 war, dass das Einzugsgebiet der Saale nicht an der Entstehung des Hochwassers beteiligt war, was niedrigere Nickelkonzentrationen an der Messstelle zur Folge hatte.

Vergleich der Konzentrationen suspendierter partikulärer Stoffe (2006: Gruppe 3-Saale)

Bezüglich der Konzentration suspendierter partikulärer Stoffe, in Abb. 6-16 charakterisiert durch den Trockenrückstand der abfiltrierbaren Stoffe, ist eine rückläufige Entwicklung seit 1995 zu verzeichnen. Das wird besonders beim Vergleich der Maximalwerte der mittleren Hochwässer mit ähnlichem Abfluss (1995 und 2005) sichtbar. Während des Extremhochwassers 2006 gemessene erhöhte Konzentrationen erreichten das Maximum der Konzentrationen von 1995 nicht. Im Vergleich zu 1995 trat das Maximum der Konzentrationen 2006 erst mehrere Tage nach Überschreiten des Erosionsschwellwertes des Abflusses auf. Das deutet auf eine Verschiebung der Priorität der Quellen an erodierbaren Stoffen von den Sedimenten der Bühnenfelder zu den in den Einzugsgebieten der Nebenflüsse deponierten Sedimenten hin.

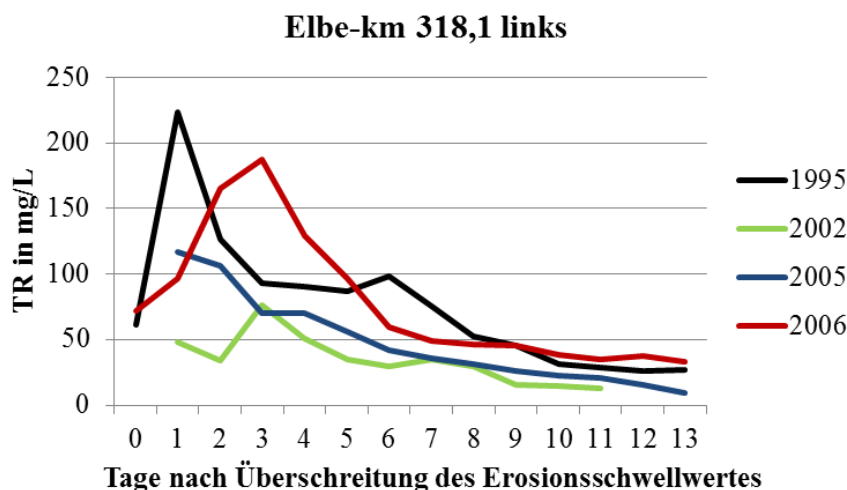


Abb. 6-16 Änderung der Konzentration des Trockenrückstandes (TR) der abfiltrierbaren Stoffe bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von $800 \text{ m}^3/\text{s}$, aus [160]

In den 1980er Jahren waren die Bühnenfelder oberhalb der Messstelle mit schwarzem Schlamm gefüllt [5]. In den folgenden Jahren wurden große Teile dieser Ablagerungen bei Hochwasser ausgespült und stromab transportiert. Danach war eine überwiegend sandige, kiesige Sohle, mit Ablagerungen von feinkörnigem, hauptsächlich organischem Material in den strömungsberuhigten Zonen der Bühnenfelder dominierend [5]. Jüngere Untersuchungen zeigen, dass sich in den Bühnenfeldern der Elbe sandige, kiesige Schichten mit Schichten von Feinsedimenten abwechseln [34].

Analog der erhöhten Ni-Konzentrationen sind auch die erhöhten Schwebstoffkonzentrationen 2006 Einträgen aus dem Einzugsgebiet der Saale zuzuordnen, was durch die geringen Konzentrationen während des Hochwassers 2002, an dem die Saale nicht beteiligt war, gestützt wird.

Erhöhte Einträge von partikulären Stoffen aus der Saale sind insbesondere der Remobilisierung von Sedimentdepots in den Stauhaltungen in ihrem Unterlauf zuzuschreiben. In den Vorhäfen und Schleusen des Unterlaufs der Saale waren Anfang der 1990er-Jahre ca. 200 000 m³ hochkontaminierte Schlämme abgelagert, die in den Folgejahren ausgebagert und entsorgt wurden [5]. Auf der Grundlage aktueller Untersuchungen wurden die gegenwärtigen Feinsedimentablagerungen in Schleusenkanälen und Vorhäfen der Stauhaltungen im schiffbaren Bereich der Saale auf ca. 100 000 m³ geschätzt. Davon entfallen auf die vier großen Stauhaltungen des Unterlaufs ca. 80 % der Sedimentationsfläche [168]. Im Gegensatz zu den Bühnenfeldern der Elbe sind die Ablagerungen in den Stauhaltungen weniger geschichtet [162], so dass mit jedem Hochwasser feinkörnige Ablagerungen schrittweise, von Stauhaltung zu Stauhaltung, in den Unterlauf der Mittleren Elbe eingespült werden. Das ist von Bedeutung, da nach jüngeren Untersuchungen in den Sedimenten des Gewässersystems Saale aktuell 24 Schadstoffe/Schadstoffgruppen in Konzentrationen, die über dem Oberen Schwellenwert nach FGG/IKSE Schadstoff- Sedimentmanagementkonzept liegen, nachgewiesen werden. Für das Gesamteinzugsgebiet der Elbe wurden 29 Schadstoffe/Schadstoffgruppen als relevant eingestuft [168].

Innerhalb der Gesamtpartikelanzahl des SPM nehmen Feinpartikel den größten Anteil ein. Während des Elbehochwassers 2002 lagen 48 % der im Messbereich von 1,8 – 200 µm erfassten Partikel in der Fraktion < 2 µm, 56 % in der Fraktion < 5 µm, 86 % in der

Fraktion $< 10 \mu\text{m}$ und 98 % in der Fraktion $< 20 \mu\text{m}$ vor [27]. Wegen ihrer großen spezifischen Oberflächen können sie als Bindungspartner für gelöst transportierte Metalle fungieren. Ihr Anteil an der Massekonzentration des SPM ist jedoch vergleichsweise gering. Daher kann sich der Verlauf der SPM-Konzentrationen deutlich vom Verlauf der Metallkonzentrationen unterscheiden, auch wenn dem Eintrag in die Elbe gleiche Quellen zu Grunde liegen. Das trifft für Einträge aus der Saale neben Cu, Mn, Pb und Zn (Anlage 10.6) auch für Hg (Abb. 6-17) zu.

Vergleich der Quecksilber-Konzentrationen (2006: Gruppe 3-Saale)

Für den Eintrag von Hg in die Elbe waren in der Vergangenheit neben Einträgen aus dem tschechischen Teil des Einzugsgebiets insbesondere industrielle Quellen aus chemischer Industrie, Verhüttungsbetrieben und Glasindustrie in den Teileinzugsgebieten von Mulde und Saale verantwortlich [5]. Im Zeitraum September 1984 bis September 1985 betrug der Mittelwert der Hg-Gesamtkonzentrationen in der Elbe am deutsch/tschechischen Grenzprofil in Schmilka $0,4$ ($0,2 - 1,5$) $\mu\text{g/L}$. Bedeutend höhere Konzentrationen wurden im genannten Zeitraum in den Mündungsbereichen der Nebenflüsse Mulde und Saale gemessen, was durch Median-Werte von $4,4$ ($0,51 - 4,7$) $\mu\text{g/L}$ in der Mulde und $3,05$ ($0,56 - 19,5$) $\mu\text{g/L}$ in der Saale verdeutlicht wird [5]. Durch Betriebsstilllegungen und den Bau von neuen Kläranlagen konnten für Hg bereits bis Mitte der 1990er-Jahre deutliche Reduzierungen erreicht werden. Von 1989 bis 1999 betrug die Reduzierung bei Direktleitungen im gesamten Elbeeinzugsgebiet 99 % [5].

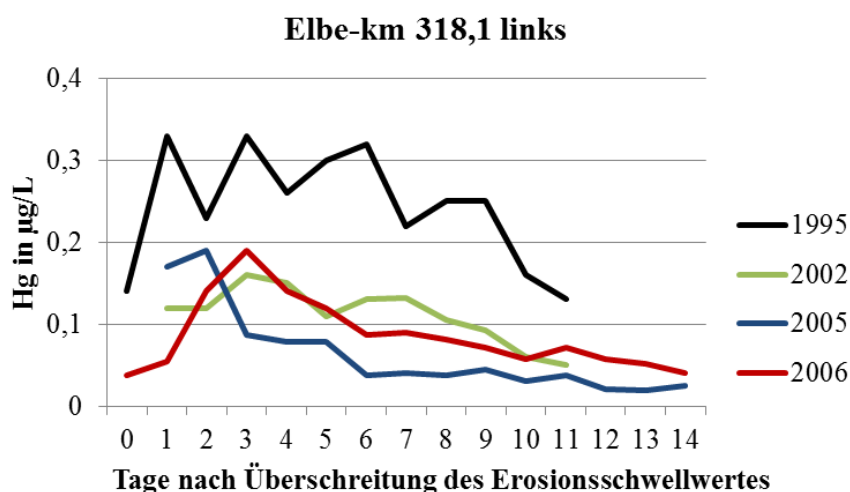


Abb. 6-17 Änderung der Quecksilber-Konzentration (Hg) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von $800 \text{ m}^3/\text{s}$

Die Auswirkungen dieser Reduzierungen sind in Abb. 6-17 bereits sichtbar. Die höchsten Konzentrationen wurden während des Frühjahrshochwassers 1995 gemessen. Die Maximalwerte schwanken vergleichsweise aber nur noch um $0,3 \mu\text{g/L}$. Anhand des Kurvenverlaufs 1995 ist ein Beitrag mehrerer Quellen erkennbar. In den Folgejahren nahmen die Hg-Konzentrationen weiterhin ab. Ein klarer Trend ist nicht erkennbar, was hauptsächlich auf die Nachlieferung von Hg aus den Sedimenten des Einzugsgebiets zurückzuführen ist. Die Senkung der Direkteinleitungen von Hg in die Elbe wirkte sich nicht in gleichem Umfang auf die Hg-Gehalte im Sediment aus. So nahmen die Hg-Gehalte in schwebstoffbürtigem Sediment an der Bilanzmessstelle Schnackenburg von 20 mg/kg (1988) auf 5 mg/kg (1998) ab [5]. In Auen der Mittleren Elbe wurden zwischen 1997 und 2003 in bei Hochwasser abgelagerten Schwebstoffen Hg-Gehalte von $3 - 6 \text{ mg/kg}$ gemessen. Der Medianwert betrug 4 mg/kg [32]. In Sedimenten eines oberhalb der Messstelle gelegenen Bühnenfeldes wurde 2008 bei Niedrigwasser ein Median-Wert von $19 (1 - 149) \text{ mg/kg}$ ermittelt [34].

Vergleich der Arsen-Konzentrationen (2006: Gruppe 4-Mulde)

Die Bedeutung der Mulde für die As-Belastung der Mittleren Elbe wird auch durch die in Abb. 6-18 dargestellten Ergebnisse belegt.

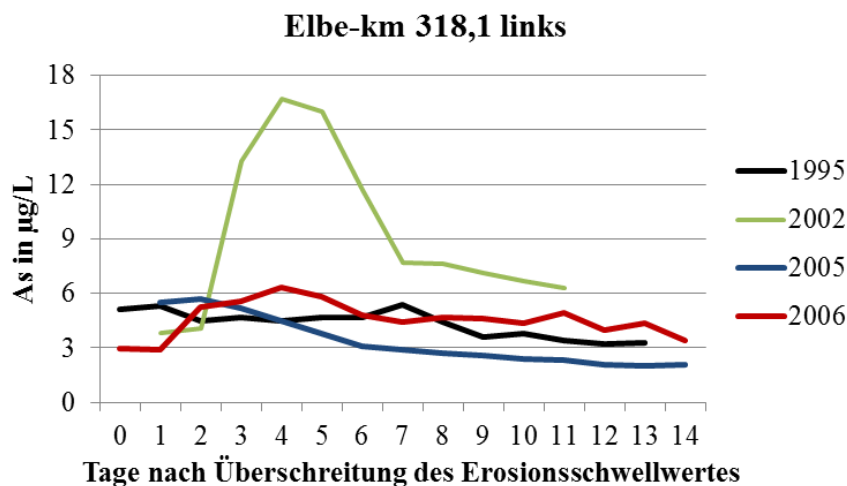


Abb. 6-18 Änderung der Arsen-Konzentration (As) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von $800 \text{ m}^3/\text{s}$, aus [160]

Vor 1989 trugen vor allem aus der Aufbereitung von Uranerz resultierende Einträge aus Halden, Absetzanlagen und Entwässerungsstollen zur As-Belastung der Mittleren Elbe bei. Solche Standorte existierten sowohl im Einzugsgebiet der Mulde als auch der Saale [5].

Durch Schäden im Siedlungsbereich des durch den Altbergbau geprägten Einzugsgebiets der Mulde wurden an der Messstelle Magdeburg die höchsten Konzentrationen an As während des Hochwassers 2002 gemessen. As zählte neben Pb zu den Problemelementen des Extremhochwassers 2002 [27]. Das Hochwasser führte zu einem Verbruch des Rothschröner Stollns, einem der größten Untertagebaue Sachsens. Das Wasser des 50 km langen Wasserlösungsstollen des Brander und Freiburger Bergreviers gelangte über ein Mundloch in die Triebisch und weiter in die Elbe. Darüber hinaus wurden in Muldenhütten bei Freiberg jahrhundertealte Schlackehalden erodiert und ca. 9 000 t hochgradig mit Pb und As belastetes Material in die Mulde eingetragen [169].

Bezüglich der Anfangskonzentrationen sind in Abb. 6-18 keine signifikanten Unterschiede zwischen 1995 und 2006 zu erkennen. Im Gegensatz zu Ni und dem Trockenrückstand der abfiltrierbaren Stoffe bewirkte das Hochwasser 2006 keine vergleichbare Erhöhung der Maximalkonzentrationen von As, was die geringere Bedeutung der Saale für die As-Belastung der Mittel- und Unterelbe unterstreicht. Die Ergebnisse stimmen mit Aussagen von WEIGOLD und BABOROWSKI [77] überein, die die Mulde gegenwärtig als Hauptquelle für Einträge von As und Cd in die Mittlere Elbe ausweisen. In einer vorläufigen Bewertung des chemischen Zustands sächsischer Gewässer auf der Grundlage von Daten des Jahres 2006 wurde der Chemische Zustand von 11 % der Oberflächenwasserkörper im Gebiet von Mulde und Weißer Elster als „nicht gut“ eingestuft. Dabei spielt der Altbergbau als Haupteintragspfad für Cd, As, Cu und Zn immer noch eine Rolle. Im Falle von As sind, trotz erfolgter Abdeckung, diffuse Einträge durch Auswaschung nicht verwertbarer Arsenkiese von Ganggesteinhalden von Bedeutung. Dabei handelt es sich um Mischwässer aus oberflächlichem (unbelasteten) Wasserabfluss und Haldensickerwasser [170].

Zusammenfassung der Entwicklung der Gewässergüte 1995 – 2006

Abschließend wird in Tab. 6-4 zusammengefasst, bei welchem der untersuchten Hochwässer im betrachteten Zeitraum die höchsten Konzentrationen der untersuchten Metalle gemessen wurden. Weiterhin wird ein Vergleich mit den für das Hochwasser 2006 ermittelten Quellen vorgenommen.

Tab. 6-4 Höchste an der Messstelle Magdeburg während der Hochwässer 1995, 2002, 2005 und 2006 gemessene Metallkonzentrationen im Vergleich zu den für das Hochwasser 2006 ermittelten Quellen

	Höchste Konzentration				Quellenzuordnung 2006			
Parameter	1995	2002	2005	2006	Verdünnung	Erosion	Saale	Mulde
U ^{*)}					X			
Al				X		X		
Cr				X		X		
Fe				X		X		
Ni				X		X		
Cu	X						X	
Hg	X						X	
Mn	X						X	
Pb		X					X	
TR	X						X	
Zn	X							
As		X						X
Cd	X							X

*) 1995 keine Messwerte, danach ähnlicher Trend

Für U als Indikatorparameter für Stoffe, die im Zuge der Hochwasserwelle verdünnt werden, wurden während aller untersuchten Hochwässer ähnliche Konzentrationen gemessen.

Die im Ergebnis der Bewertung des Hochwasser 2006 der Gruppe Erosion zugeordneten Metalle Al, Cr, Fe und Ni zeigten auch im Vergleich mit den Hochwässern 1995, 2002 und 2005 die höchsten Konzentrationen während des Hochwassers 2006. Sowohl das Hochwasser 2002 als auch das Hochwasser 2006 stellten Extremhochwässer dar. Das Hochwasser 2002 hatte ungewöhnlich hohe Zerstörungen in ehemaligen Bergbaugebieten zur Folge. Im Gegensatz dazu kam es während des Hochwassers 2006 offensichtlich zu einer überdurchschnittlich intensiven Erosion von Böden und Sedimenten, gekennzeichnet durch den Anstieg der Konzentrationen typischer Sediment- und Bodenbestandteile, wie Al, Fe und Titan (Tab. 6-1).

Für alle während des Hochwassers 2006 der Saale als Hauptquelle des Eintrags in die Elbe zugeordneten Metalle wurden, mit Ausnahme von Pb, die höchsten Konzentrationen während des Hochwassers 1995 gemessen. Hierbei handelt es sich um Metalle, die bis Ende der 1980er Jahre hoch in den Sedimenten des Einzugsgebiets angereichert wurden. Nach dem Schließen der Punktquellen bis Mitte der 1990er-Jahre, wirken die Sedimente als sekundäre Belastungsquellen weiter. Morphologisch bedingt sind die in den Stauhaltungen des Unterlaufs der Saale zwischengelagerten Sedimente mobiler als die im Einzugsgebiet der Mulde deponierten. Im Unterlauf der Mulde wirkt der Bitterfelder Mulde-Stausee als

Sedimentfalle von überregionaler Bedeutung [73]. Im Stausee werden seit 1975 anhaltend und unverändert jährlich bis zu 450 000 t Sediment (Fein- und Grobfracht) abgelagert, mit einem Anteil der schadstofftragenden Schwebstofffracht von ca. 80 % [171]. Im Laufe der Jahre wurden die Altsedimente von unbelastetem Sedimentmaterial überlagert. Die Hauptbelastung der Sedimente ist generell an die tiefer liegenden, im Zeitraum 1975 – 1990 abgelagerten Sedimente gebunden. Nach derzeitigen Schätzungen wird der Mulde-Stausee in seiner Funktion als Sedimentfalle noch mindestens 770 Jahre erhalten bleiben [171]. Bei normalen Hochwässern dominieren daher Einträge von belasteten Altsedimenten aus der Saale gegenüber Einträgen aus der Mulde. Durch extreme Zerstörungen im Siedlungsbe- reich kann es zu untypischen Verschiebungen der Quellen kommen. Ein Beispiel dafür stellt das 2002 in extremen Konzentrationen aus der Mulde eingetragene Pb dar (Anlage 9.6).

Im Ergebnis der Bewertung des Hochwassers 2006 wurden As und Cd der Gruppe Mulde zugeordnet. Die Bedeutung des Hochwassers 2002 für den Eintrag von As in die Elbe wurde bereits diskutiert. Anhand von Messungen im Querprofil an der Messstelle Magde- burg konnte der Einfluss der Mulde als dominierende Quelle für den Eintrag von Cd in die Mittlere Elbe ebenfalls nachgewiesen werden [77]. Die höchsten Cd-Konzentrationen wur- den während des Hochwassers 1995 gemessen (Anlage 10.6). Danach nahmen die Maxi- malwerte bei Hochwasser ab, jedoch ohne klaren Trend. Ein ähnlicher Trend ist in den Cd-Gehalten der Sedimente von Mulde und Saale zu erkennen, die in der Mulde 1984 ca. 9,5fach und 2003 ca. 2fach gegenüber der Saale erhöht waren [5]. Die deutliche Ab- nahme der Gehalte im Sediment der Mulde nach 1984 wirkte sich nicht in gleichem Um- fang auf die Sedimente der Elbe aus [5].

Fazit Kapitel 6.2:

Die in der Arbeit vorgestellte Methodik ist geeignet, die Auswirkungen von Hochwässern unterschiedlicher Charakteristik auf die Wassergüte an einer Messstelle zu vergleichen.

Am Beispiel der Hochwässer 1995, 2002, 2005 und 2006 wurde gezeigt, dass aus dem Zeitpunkt des Auftretens und der Höhe der während der Ereignisse gemessenen Maximalwerte Rückschlüsse auf die Beschaffenheitsentwicklung in einem Einzugsgebiet gezogen werden können. Die Grundlage für diesen Vergleich bildet die Darstellung der Konzentrationsänderungen „normiert“ auf den Zeitpunkt der Überschreitung des kritischen Erosionsschwellwertes des Durchflusses für die beginnende Sedimenterosion oberhalb der Messstelle. Das zeitliche Auftreten der Maximalkonzentrationen wird u. a. von der Entfernung einer Schadstoffquelle zur Messstelle bestimmt. Daher kann die Methode Hinweise auf aktuell vorhandene Belastungsquellen im Einzugsgebiet liefern. Diese Informationen können für eine Priorisierung der Quellen im Hinblick auf ihre Sanierung oder auch für die Erfolgskontrolle abgeschlossener Sanierungsmaßnahmen von Bedeutung sein.

Für die Konzentrationen suspendierter partikulärer Stoffe und Hg war eine deutliche Abnahme der Spitzenkonzentrationen nach 1995 zu verzeichnen. Für As und Pb wurden durch extreme Zerstörungen im Siedlungsbereich früherer Bergbaugebiete die höchsten Konzentrationen während des Sommerhochwassers 2002 gemessen. Die Auswertung des Trends der Konzentration suspendierter partikulärer Stoffe ergab neben einer deutlichen Abnahme der Konzentrationen Hinweise auf eine Verschiebung der Priorität der Quellen von den Bühnenfeldern in die Unterläufe der Nebenflüsse, insbesondere in die Stauhaltungen der Saale.

Extremereignisse (wie die Hochwässer 2002 und 2006) unterscheiden sich bezüglich ihrer Auswirkung auf die Gewässergüte von mittleren Hochwässern (wie die Hochwässer 1995 und 2005). Beide Kategorien von Ereignissen liefern wichtige Informationen über das Einzugsgebiet eines Flusses. Extremhochwässer können durch Auswirkungen von außergewöhnlichen Zerstörungen im Siedlungsbereich, insbesondere wenn Anlagen des Altbergbaus und industriellen Altlasten betroffen sind, zu überdurchschnittlich erhöhten Schadstoffkonzentrationen im Wasser führen. Diese sind jedoch nicht für die langfristige Entwicklung eines Einzugsgebiets charakteristisch. Für die Abschätzung langfristiger Belastungstrends ist die Untersuchung mittlerer Hochwasserereignisse zu empfehlen.

6.3 Sedimente und Gewässergüte

Die Gewässergüte bei Hochwasser steht in engem Zusammenhang mit den Schadstoffgehalten erodierbarer Sedimente und Böden oberhalb der betrachteten Messstelle. Daher werden nachfolgend Ergebnisse von Sedimentuntersuchungen bei Niedrigwasser in einem bei Elbe-km 319,5 befindlichen Buhnenfeld (Abb. 4-2) mit Ergebnissen von zwischen 1995 und 2006 bei Elbe-km 318,1 durchgeführten Hochwasserprobennahmen verglichen. Eine erste Auswertung der Untersuchungen wurde in BABOROWSKI et al. [34] veröffentlicht.

Wie bereits erwähnt, sind die kontaminierten Feinsedimente in den für die Mittlere Elbe typischen Buhnenfeldern, morphologisch und hydraulisch bedingt, nicht homogen über die Fläche eines Buhnenfeldes verteilt [24, 34, 89 – 91]. Aus den Ergebnissen der Sedimentuntersuchungen (Abb. 6-19 und Abb. 6-20, Tab. 6-5) geht hervor, dass die Inhomogenität der Verteilung nicht nur die Höhe der Feinsedimentablagerungen, sondern auch die Verteilung der Schadstoffgehalte in der Tiefe betrifft. Dabei ist die oberflächennahe Sedimentschicht (0 – 5 cm) in der Regel deutlich geringer belastet als die der tiefer gelegenen Schichten.

Tab. 6-5 Medianwerte (n = 12) ausgewählter Metalle und Si/Al-Verhältnis im Tiefenprofil der untersuchten Sedimentkerne des Buhnenfeldes bei Elbe-km 319,5 links, Probennahme bei Niedrigwasser im Juni 2008, weitere Daten in [34]

Tiefe in cm	As in mg/kg	Pb in mg/kg	Cu in mg/kg	Hg in mg/kg	Zn in mg/kg	Ni in mg/kg	Si/Al
0 - 5	24	82	63	1	473	22	14
> 5 - 10	111	229	331	22	1409	78	5
> 10 - 15	160	299	382	24	1636	89	4
> 15 - 20	216	281	412	21	1721	83	4
> 20 - 25	168	296	410	20	1783	87	4
> 25 - 30	207	286	417	21	1920	87	4
0 - 30	118	271	400	19	1662	84	4

Die räumliche Variabilität der Metallgehalte in Bezug zur Erosionsstabilität der Sedimente ist am Beispiel von As und Hg für die in der Hauptsedimentationszone des Buhnenfeldes entnommenen Sedimentkerne (a – 1, Abb. 4-2) in Abb. 6-19 und Abb. 6-20 dargestellt. Aus dem Verlauf der Werte der kritischen Erosionsschubspannung geht hervor, dass in der Regel größere Scherkräfte erforderlich sind, um die höher kontaminierten Sedimente der tie-

feren Schichten zu mobilisieren. Das deutet auf eine Konsolidierung der tiefer gelegenen Sedimentablagerungen hin.

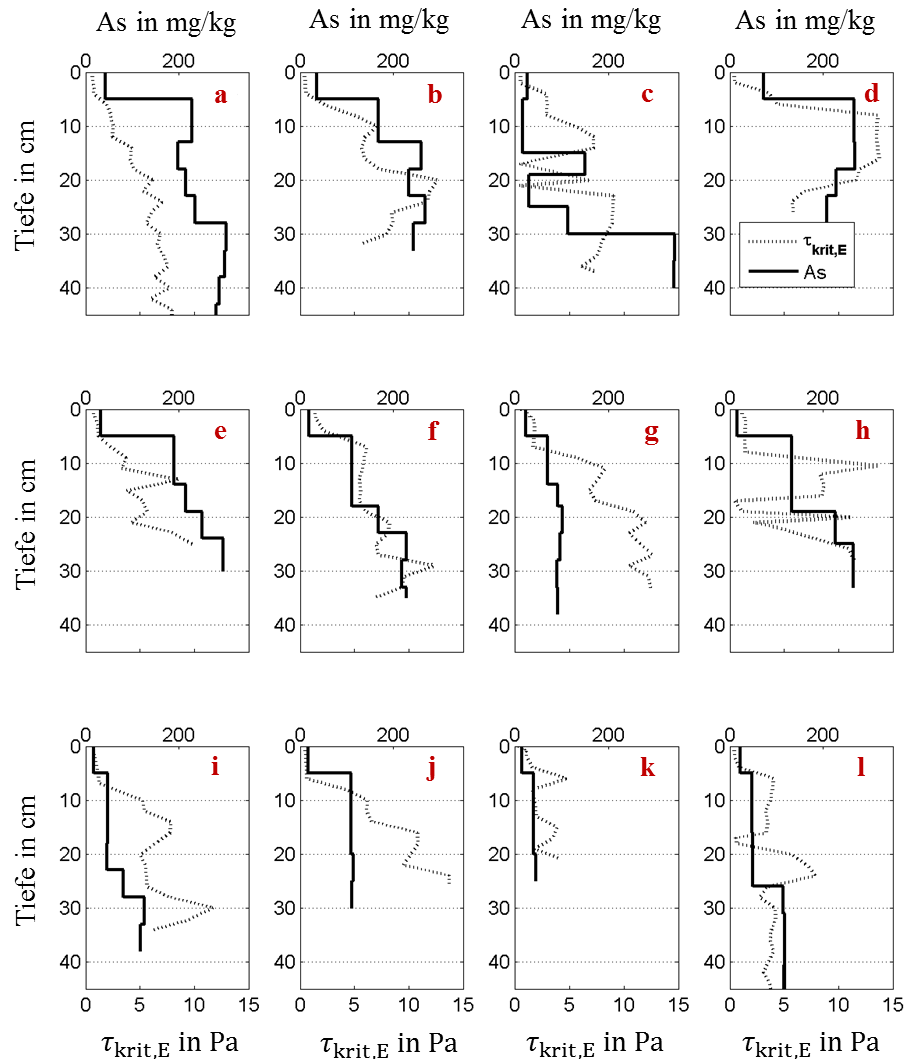


Abb. 6-19 Räumliche Variabilität der As-Gehalte vs. kritische Erosionsschubspannung $\tau_{\text{krit,E}}$ in Sedimentkernen eines Bühnenfeldes, Elbe-km 319,5 links, nach [34]

Die Annahme der Konsolidierung tiefer gelegener Sedimentschichten wird durch die in Tab. 6-5 enthaltenen Angaben zum Si/Al-Verhältnis der einzelnen Tiefenstufen gestützt. Das Si/Al-Verhältnis weist ebenfalls deutliche Unterschiede zwischen dem Wert an der Oberfläche und dem Wert der tieferen Schichten auf. Nach umfangreichen Untersuchungen im Unterlauf der Elbe [172] ist das Si/Al-Verhältnis geeignet, den Sand- bzw. Tonanteil innerhalb der < 2 mm Sedimentfraktion abzuschätzen. Es kann auch für die Bewertung von Böden [32] und Sedimenten [173] der Mittleren Elbe herangezogen werden. Je höher

der Sandanteil im Sediment, umso höher ist das Si/Al-Verhältnis, je höher der Tonanteil eines Sedimentes, umso niedriger ist das Si/Al-Verhältnis.

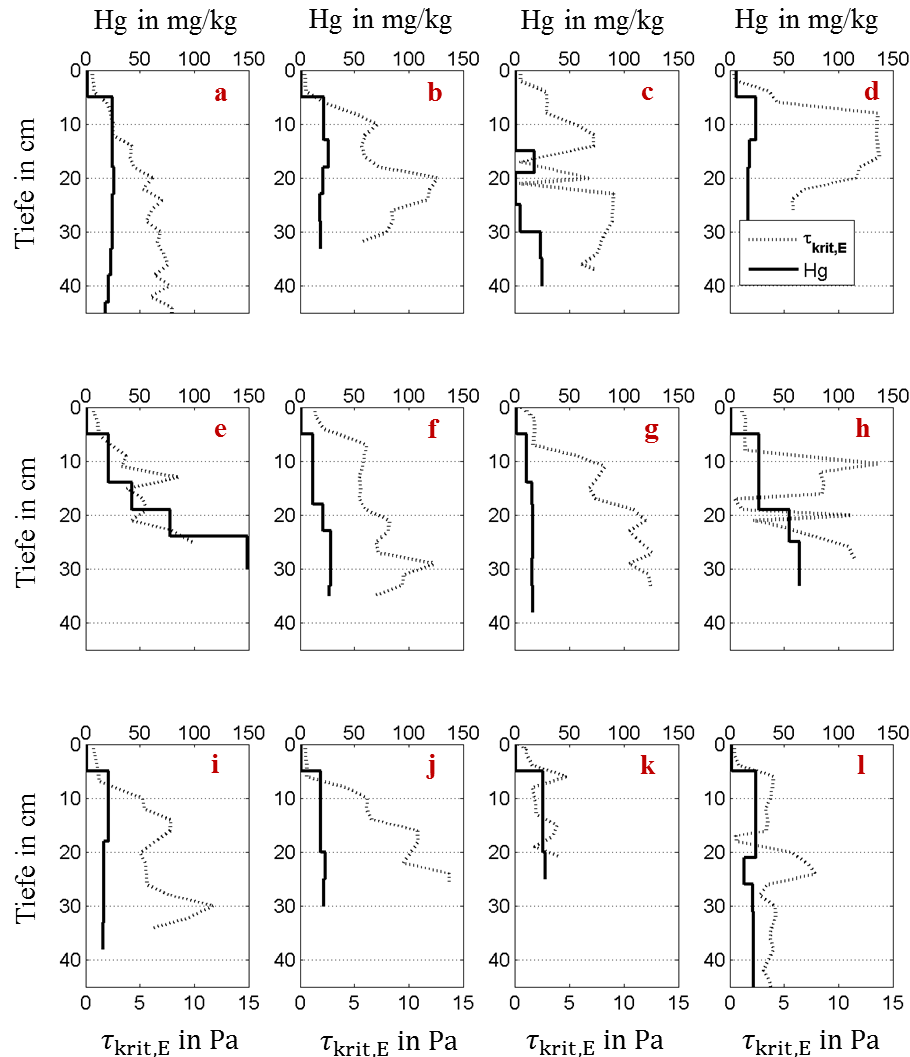


Abb. 6-20 Räumliche Variabilität der Hg-Gehalte vs. kritische Erosionsschubspannung $\tau_{\text{krit,E}}$ in Sedimentkernen eines Buhnenfeldes, Elbe-km 319,5 links, nach [34]

Im Beispiel des untersuchten Buhnenfeldes stehen einem Si/Al-Verhältnis von 14 an der Oberfläche Si/Al-Werte von 4 in den tieferen Schichten gegenüber (Tab. 6-5). Vergleichsweise wurden von SCHWARTZ [173] in einem Buhnenfeld bei Elbe-km 420,9 Si/Al-Werte von 10,4 an der Oberfläche und 5,1 in den tieferen Schichten gemessen. Die hohen Si/Al-Werte an der Sedimentoberfläche werden u. a. durch die Sedimentation von Diatomeen erklärt, die Silizium in ihren endogenen Substanzen enthalten [173]. Nach SICKO-GOAD [174] kann der Anteil von Silikat am Trockengewicht von Diatomeen bis zu 70 % betragen. Diatomeen dominieren auch die Zusammensetzung des Phytoplanktons

in der Mittleren Elbe [175]. Die Sedimentation von abgestorbenen Diatomeen bei Niedrigwasser kann daher das Si/Al-Verhältnis der oberen Sedimentschicht erhöhen. Silikathaltige Aggregate können auch durch Wechselwirkungen von gelöst eingetragenen Metallen mit dem Phytoplankton gebildet werden. Die Konzentration gelöst in die Elbe eingetragener Metalle hat in den letzten Jahrzehnten abgenommen. Im Gegensatz dazu blieb das Niveau der Phytoplankton-Konzentrationen wegen der starken Eutrophierung der Elbe stabil [5, 175]. Daher spiegelt die geringere Metallbelastung an der Oberfläche der Sedimente im Vergleich zu den tiefer gelegenen Schichten die abnehmende Metallbelastung der rezenten Schwebstoffe in der Elbe wider.

Zur Visualisierung der räumlichen Verteilung der Metallgehalte in den untersuchten Sedimentkernen wurde die DDPR-Methode genutzt [124]. Die Methode kann sowohl zum Vergleich der abgelagerten Sedimentschichten (vertikale Betrachtung der Zeilen von oben nach unten) als auch zum Vergleich der Muster der Metalle untereinander (horizontale Betrachtung der Spalten von links nach rechts) herangezogen werden.

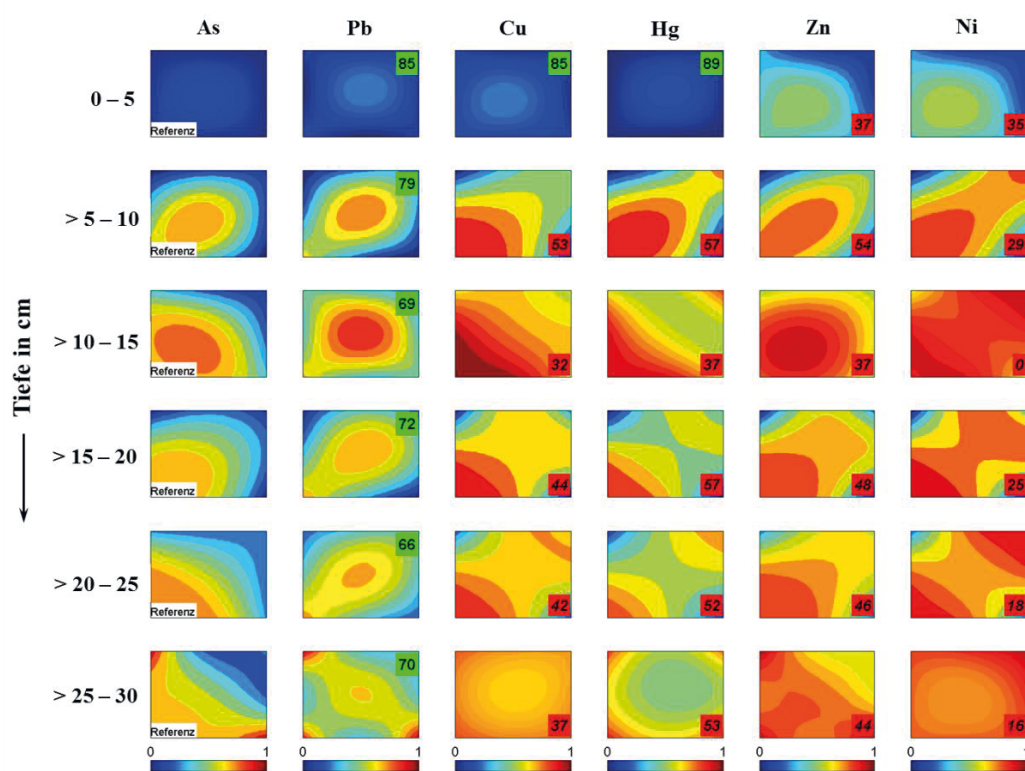


Abb. 6-21 Visualisierung der normierten Metallgehalte im Verlauf der Tiefe als 2D-Plots der Isolinien mit As als Referenzelement und Angabe der Ähnlichkeitskoeffizienten zwischen Referenzmetall und betrachtetem Metall, Legende: normierte Metallgehalte, nach [34]

Im Folgenden wird ausführlich auf den Vergleich der Muster der Metalle untereinander eingegangen (Abb. 6-21). Die normalisierten Metallgehalte werden durch Farben abgebildet, in der Legende dargestellt mit steigenden Metallgehalten von „blau“ nach „rot“. Die Zahlen in den Kästchen stellen den nach BÜTTNER [124] berechneten Ähnlichkeitskoeffizienten sc für das jeweilige Metall in der jeweiligen Tiefe dar. Für die Berechnung des Koeffizienten wurde As als Referenzelement gewählt, da es sich sowohl bezüglich seiner Quellen als auch seiner Transporteigenschaften stark von den übrigen Metallen unterscheidet.

Die Muster und Farben der oberen Sedimentschicht unterscheiden sich deutlich von denen der tiefer gelegenen Schichten (Abb. 6-21). Vergleicht man die normierten Metallgehalte der tieferen Schichten (> 5 cm) untereinander, lässt sich sowohl aus dem visuellen Vergleich der Muster als auch aus dem Vergleich der Ähnlichkeitskoeffizienten, eine Unterteilung in drei Gruppen vornehmen:

- **Pb**: sehr ähnlich dem Muster von As, Ähnlichkeitskoeffizient zwischen 66 und 79
- **Cu, Hg, Zn**: unähnlich dem Muster von As, Ähnlichkeitskoeffizient zwischen 32 und 57
- **Ni**: sehr unähnlich dem Muster von As, Ähnlichkeitskoeffizient zwischen 0 und 29.

Zu Beginn der Arbeit wurde die Hypothese aufgestellt, dass „...über die indirekte Erfassung der im Gewässer ablaufenden Erosions-/ Sedimentationsprozesse durch Wasseruntersuchungen bei hydrologischen Extremen, alternativ zur direkten Messung der Erosion/Sedimentation von partikulären Stoffen im Gewässer, einzugsgebietsrelevante Informationen zum stromab gerichteten Stofftransport gewonnen werden können ...“.

Trifft diese Hypothese zu, sollten die bei Hochwasser in der Wasserphase gemessenen Maximalkonzentrationen der partikulär transportierten Metalle die Ergebnisse der bei Niedrigwasser durchgeführten Sedimentuntersuchungen annähernd widerspiegeln. Die Richtigkeit der Hypothese wird durch den Vergleich der Ergebnisse der Sedimentuntersuchungen mit den bei Hochwasser zwischen 1995 und 2006 gemessenen Maximalkonzentrationen der betrachteten Metalle bestätigt (Abb. 6-22). Auch in der Wasserphase lässt

sich die Ausbildung von Mustern/Gruppen innerhalb der Metalle erkennen. Diese sind mit den aus der Anwendung der DDPR-Methode abgeleiteten Gruppen identisch.

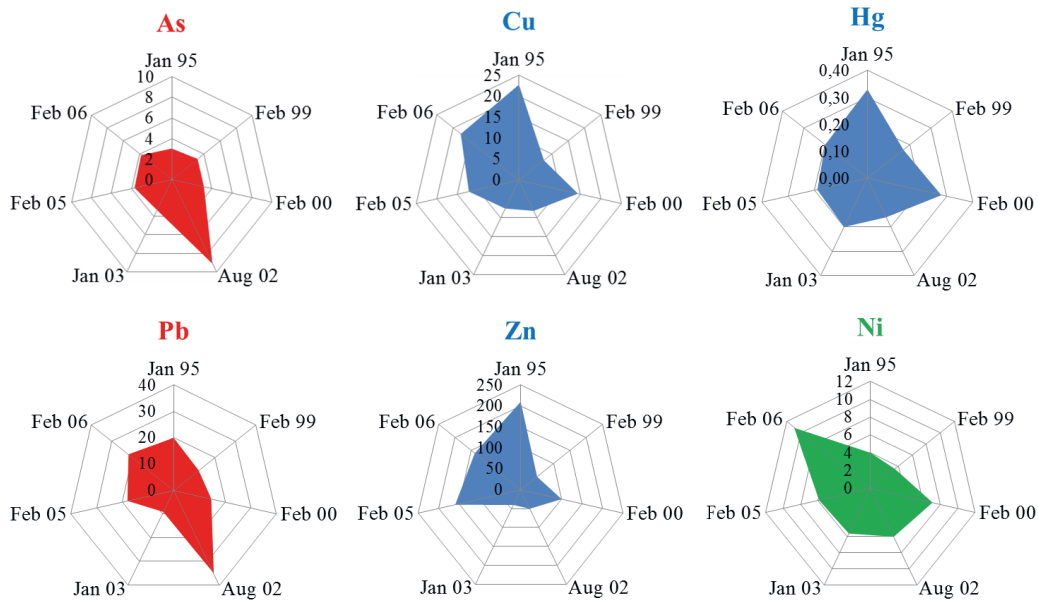


Abb. 6-22 Bei Hochwasser zwischen 1995 und 2006 gemessene Maximalwerte partikulärer Metallkonzentrationen^{*)}, Elbe-km 318,1 links, aus [34], ^{*)} für Hg wurden nur die Gesamtkonzentrationen bestimmt

Besonders deutlich ist in der Abbildung der bereits in den Kapiteln 6.1 und 6.2 diskutierte Einfluss des Extremhochwassers 2002 auf die Konzentrationen von As und Pb sowie der des Extremhochwassers 2006 auf die Konzentration von Ni in der Wasserphase zu sehen. Cu, Zn und Hg stehen für schwerpunktmäßig aus dem Einzugsgebiet der Saale eingetragene Metalle. Es ist zu erkennen, dass die Konzentrationen von As und Pb in der Wasserphase bereits nach einem Jahr wieder ihr ursprüngliches Konzentrationsniveau erreichten.

Im Gegensatz dazu war das Signal des Jahrhunderthochwassers 2002 über die Mustererkennung mittels DDPR noch 6 Jahre später im Sediment des Bühnenfeldes unterhalb der Messstelle nachweisbar. Die hohen Konzentrationen von As und Pb in der Elbe 2002 wurden durch Einträge aus der Mulde verursacht. Berücksichtigt man, dass sich die Mündung der Mulde nur ca. 59 km oberhalb der Messstelle befindet, veranschaulicht dieses Beispiel eindrucksvoll die Depotwirkung der Sedimente gegenüber historischen Gewässerbelastungen. Gleichzeitig werden die zeitlichen Unterschiede im Transport von gelösten und partikulären Stoffen deutlich.

Sowohl die Ergebnisse der Sedimentuntersuchungen bei Niedrigwasser, als auch die Bewertung der bei Hochwasser zwischen 1995 und 2006 aufgetretenen Maximalkonzentrationen der Metalle in der Wasserphase bestätigen die in Kapitel 6.2 vorgenommene Einschätzung zur Belastungsentwicklung im Einzugsgebiet der Elbe.

Fazit Kapitel 6.3:

Bei Niedrigwasser in einem Buhnenfeld der Elbe entnommene Sedimentkerne zeigten eine hohe vertikale und horizontale Variabilität ihrer Zusammensetzung. An der Sedimentoberfläche wurden im Vergleich zum Tiefenprofil der Kerne deutlich geringere Metallgehalte gemessen. Diese bilden rezente Belastungseinträge in die Elbe ab. Metallgehalte der tiefer gelegenen Sedimentschichten spiegeln historische Einflüsse wider. Für ihre Mobilisierung ist in der Regel eine höhere kritische Erosionsschubspannung erforderlich, was für eine erfolgte Konsolidierung der tiefer gelegenen Sedimentschichten spricht.

Die Anwendung der DDPR-Methode zur Visualisierung von Mustern der Zusammensetzung der Sedimentschichten erlaubte die Unterscheidung in 3 Gruppen von Metallen. Sie spiegeln die Einflüsse der Extremhochwässer 2002 (As und Pb) und 2006 (Ni) sowie schwerpunktmäßige Einträge aus der Saale (Cu, Hg und Zn) wider. Diese Muster lassen sich ebenfalls aus dem Vergleich der bei Hochwasser zwischen 1995 und 2006 aufgetretenen Maximalwerte der Metallkonzentrationen ableiten.

Die Ergebnisse zeigen den engen Zusammenhang zwischen bei Hochwasser erodierbaren, kontaminierten Sedimenten und während des Ereignisses auftretenden Maximalkonzentrationen im Wasser. Daher stellt die vorgeschlagene indirekte Erfassung der bei Hochwasser ablaufenden Erosionsprozesse in der Wasserphase eine methodische Alternative zur direkten Messung der Erosionsstabilität von Sedimenten im Gewässer dar.

7 Schlussfolgerungen

Die zu Beginn der Arbeit aufgestellten Hypothesen konnten durch die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen bestätigt werden.

- Die indirekte Erfassung der im Gewässer ablaufenden Erosions-/ Sedimentationsprozesse durch Wasseruntersuchungen bei hydrologischen Extremen liefert, alternativ zur direkten Messung der Erosion/Sedimentation von partikulären Stoffen im Gewässer, einzugsgebietsrelevante Informationen zum stromab gerichteten Stofftransport.
- Durch die phänomenologische und chemometrische Aus- und Bewertung der nach diesem Konzept gewonnenen Daten können managementrelevante Informationen über noch vorhandene Belastungsquellen im Einzugsgebiet großer Flüsse bereitgestellt werden.

Zur Gewinnung von Informationen zur Belastungsentwicklung relevanter Metalle im Einzugsgebiet der Elbe hat sich die Kombination von Untersuchungen

- zur Erfassung der inneren Struktur einer Hochwasserwelle,
- zum Vergleich der bei Hochwässern verschiedener Jahre aufgetretenen Spitzenkonzentrationen mit
- Untersuchungen der Metallgehalte von Sedimentablagerungen im Tiefenprofil eines Bühnenfeldes bei Niedrigwasser bewährt.

Voraussetzung für den Erfolg dieser Herangehensweise war die konsequente Einhaltung einer durchflussbezogenen, auf die Erfassung der beginnenden Sedimenterosion gerichteten Messstrategie.

Die beginnende Erosion von Böden und Sedimenten setzt bereits bei Durchflüssen ein, die zeitlich lange vor dem Erreichen des mittleren Hochwasserdurchflusses des betreffenden Gewässerprofils liegen. Für die Praxis der Gewässerüberwachung resultiert daraus einerseits die Gefahr, dass die Bedeutung des Ereignisses zu diesem Zeitpunkt unterschätzt wird und keine Notwendigkeit für die Auslösung eines Sondermessprogrammes bei Hochwasser gesehen wird. Andererseits kann aus personellen und finanziellen Gründen nicht jedes Hochwasserereignis nach dem vorgeschlagenen Konzept untersucht werden. Als Konsequenz daraus wird daher die Untersuchung des jeweils ersten Hochwasserereignisses im

Jahr nach einer Niedrigwasserperiode empfohlen. Durch diese Herangehensweise wird die Repräsentativität der Ergebnisse im Hinblick auf die Beurteilung der Beschaffenheitsentwicklung in einem Einzugsgebiet verbessert. Bei Anwendung dieser Strategie werden automatisch wichtige Randbedingungen des Stofftransports im Gewässer berücksichtigt, die in die Unsicherheit eines Messergebnisses einfließen. Dazu gehören

- Aspekte der Transportkapazität des Wassers,
- Hysteresis-Effekte der Konzentrationen bei wiederholten Messungen von Hochwasserereignissen und
- die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen der Erosion der Sedimente und der Sedimentation der suspendierten partikulären Stoffe frühestens drei Monate nach einem Hochwasserereignis.

Die in die Arbeit einbezogenen Sedimentuntersuchungen verdeutlichen die räumliche Variabilität der Sedimentablagerungen in den Bühnenfeldern der Elbe. Auf Grund dieser Variabilität ist es nur bedingt möglich, sich anhand der Entnahme und Analyse einzelner Sedimentkerne ein umfassendes Bild über die Entwicklung der Schadstoffbelastung eines Einzugsgebiets zu verschaffen. Darüber hinaus beschränken sich Sedimentuntersuchungen in der Praxis oft auf die Entnahme von Oberflächenproben. Je nachdem, ob die Entnahme mittels Schaufeln oder z. B. Kastengreifern erfolgt, können die Entnahmetiefen zwischen einigen Zentimetern und bis zu ≥ 30 cm schwanken. Nach den Ergebnissen der Arbeit würden in Schaufelproben deutlich niedrigere Metallgehalte ermittelt werden als in Greiferproben, was zu einer Über- oder Unterschätzung des von den Sedimenten ausgehenden Risikos für die Umwelt führen kann. Daher ist bei der Angabe der Ergebnisse von Sedimentuntersuchungen zusätzlich zur stofflichen Zusammensetzung die Angabe der Entnahmetiefe und der verwendeten Probennahmetechnik erforderlich. Die Anwendung chemometrischer Methoden der Versuchsplanung kann die Probennahme von Sedimenten optimieren. Bei ca. 6900 Bühnenfeldern im Bereich der mittleren Elbe sind einer flächendeckenden Untersuchung jedoch organisatorische und finanzielle Grenzen gesetzt.

Umso mehr gewinnt der mit der Arbeit geführte Nachweis der Eignung von Sonderuntersuchungen bei Hochwasser in der Wasserphase alternativ zur Bestimmung der Erosionsstabilität von Sedimenten an Bedeutung. Sowohl die Ergebnisse der Sedimentuntersuchungen bei Niedrigwasser, als auch die Bewertung der bei Hochwasser zwischen 1995 und

2006 aufgetretenen Maximalkonzentrationen der Metalle und die intensive Untersuchung des Frühjahrshochwassers 2006 führten zu einer vergleichbaren Einschätzung bezüglich der aktuell dominierenden Quellen der Metallbelastung im Einzugsgebiet der Elbe. Im Ergebnis stellen folgende Metalle Indikatoren für relevante Eintragspfade von Metallen in die Mittlere Elbe dar:

- B und U: Indikatoren für überwiegend gelöst eingetragene Metalle aus Kläranlagen (B) und Bergbau (U)
- Al, Cr, Fe, Ni und Ti: Indikatoren für die Erosion von Böden und Sedimenten
- Cu, Hg, Mn, Pb und Zn: Indikatoren für schwerpunktmäßige Einträge aus der Saale
- As und Cd: Indikatoren für schwerpunktmäßige Einträge aus der Mulde.

Aus dem Vergleich der bei Hochwasser zwischen 1995 und 2006 gemessenen Maximalkonzentrationen relevanter Metalle im Wasser lassen sich keine eindeutig sinkenden Belastungstrends ableiten. Das unterstreicht die Depotwirkung kontaminierter Gewässersedimente gegenüber historischen Gewässerbelastungen. Eine Ausnahme bilden die nach 1995 gesunkenen Hg-Konzentrationen sowie die deutlich niedrigeren Konzentrationen suspendierter partikulärer Stoffe. Bezüglich der Konzentrationen suspendierter partikulärer Stoffe ist eine Verlagerung des Schwerpunktes der Belastungen von den Bühnenfeldern der Elbe in die Nebenflüsse, insbesondere die Stauhaltungen und Nebengewässer der Saale erkennbar. Von einer Entnahme der kontaminierten Sedimente aus den Stauhaltungen und Nebengewässern der Saale ist daher der größte Effekt im Hinblick auf die Implementierung der EU-WRRL zu erwarten.

Auf der Grundlage der vorgeschlagenen Methodik durchgeführte Sonderuntersuchungen bei Hochwasser können ein wichtiges Bindeglied für eine übergreifende Betrachtung der Kompartimente Sediment-Wasser-Boden darstellen. In dieser Arbeit durchgeführter Untersuchungen lieferten Informationen über Wechselwirkungen zwischen Sedimenten und der fließenden Welle. Sie erlauben Abschätzungen zur potenziellen Belastung der mit dem Hochwasser in die stromab gelegenen Auen ausgetragenen Stoffe. Ein Informationsdefizit besteht bezüglich der Austräge von Metallen aus dem Grundwasser in die fließende Welle am Beginn von Extremereignissen sowie bezüglich der Einträge von Metallen in das Grundwasser nach Überflutung der Auen. Im Hinblick auf künftige Untersuchungen ist daher die Einbeziehung von Grundwasseruntersuchungen sinnvoll und notwendig.

8 Zusammenfassung

Die Elbe hat in den letzten 20 Jahren eine positive Entwicklung der Wasserbeschaffenheit erfahren, die auf die Reduzierung der Einträge aus Punktquellen, z. B. durch den Bau moderner Kläranlagen und vor allem auf den Zusammenbruch von Industrie und Landwirtschaft nach 1989 zurückzuführen ist. Die Verbesserung der Gewässergüte erfolgte parameterspezifisch, abhängig von den jeweiligen Quellen und dem Transportverhalten der betreffenden Stoffe. Der besonders in der Wasserphase messbare, spürbare Belastungsrückgang spiegelt sich nicht in gleichem Maße in den Gewässersedimenten und Böden der Flussauen wider. Insbesondere bei hydrologischen Extremereignissen wirken kontaminierte Altsedimente als sekundäre Belastungsquellen und stellen ein potenzielles Risiko für die Funktion der Flussökosysteme, die Nutzung der angrenzenden Auen und das Ökosystem der Meere dar.

Seit Ende der neunziger Jahre hat sich in der Elbe ein im Vergleich zu den Vorjahren relativ gleich bleibendes Belastungsniveau eingestellt. Heute noch vorhandene Gewässerbelastungen sind nicht rezenter Natur. Daher ist eine weitere Verbesserung der Gewässergüte nur durch gezielte Sanierungsmaßnahmen möglich. Mit der Implementierung der EG-WRRL wurden innerhalb der Flussgebietsgemeinschaft Elbe (FGG) die für das Einzugsgebiet aktuell relevanten Schadstoffe ermittelt und stoffspezifische Reduzierungsvorgaben festgelegt. Metalle stellen dabei eine für das gesamte Einzugsgebiet relevante Stoffgruppe dar. Während die wichtigsten Quellen im Einzugsgebiet prinzipiell bekannt sind, ist unklar, mit welcher Priorität die weitere Sanierung erfolgen soll.

Zur Priorisierung von Sanierungsmaßnahmen und zur Einschätzung des von den Maßnahmen zu erwartenden Effektes für das Einzugsgebiet werden wissenschaftlich begründete Aussagen zum Transport und Verbleib in den Hauptstrom eingetragener Stoffe benötigt. Hydrologische Extreme beeinflussen den Stofftransport in besonderer Weise. Bei Hochwasser können Sedimente erodiert und in stromab gelegene Gewässerabschnitte verfrachtet werden. Bei Niedrigwasser können durch Änderungen in den Redoxbedingungen Spurenstoffe aus dem Sediment in die Wasserphase rückgelöst werden. Die Komplexität dieser Prozesse führt zu einer erheblichen räumlichen, kurzzeitigen und saisonalen Variabilität der Stoffkonzentrationen in der Wasserphase. Daraus ergeben sich besondere Anforderungen an die Messstrategie.

Aus der Bestimmung der Konzentration eines Stoffes im Wasser bzw. seines Gehaltes im Sediment allein kann nicht auf sein potenzielles Risiko für das Gewässersystem geschlossen werden. Im Wasser transportierte partikuläre Stoffe können durch Sedimentation in Stillwasserbereichen dem stromab gerichteten Transport entzogen werden. Umgekehrt können kontaminierte Sedimente in der Folge von lang anhaltenden Niedrigwasserperioden konsolidieren und trotz erhöhter Scherkräfte bei Hochwasser nicht in den Hauptstrom resuspendiert werden. Das bei Hochwasser von kontaminierten Sedimenten für den Hauptstrom ausgehende Gefahrenpotenzial wird daher maßgeblich durch die Erosionsstabilität der Sedimente beeinflusst. Die Bestimmung der Erosionsstabilität erfordert Spezialwissen bzw. Spezialtechnik und ist nur mit großem Aufwand flächendeckend durchführbar.

Ziel der Arbeit war es daher nachzuweisen, dass:

- die indirekte Erfassung der im Gewässer ablaufenden Erosions-/ Sedimentationsprozesse durch Wasseruntersuchungen bei hydrologischen Extremen, alternativ zur direkten Messung der Erosion/Sedimentation von partikulären Stoffen im Gewässer, möglich ist und
- über die phänomenologische und chemometrische Aus- und Bewertung der nach diesem Konzept gewonnenen Daten managementrelevante Informationen über noch vorhandene Belastungsquellen im Einzugsgebiet großer Flüsse wie der Elbe bereitgestellt werden können.

Hierzu wurden Ergebnisse verschiedener, an der Messstelle Magdeburg durchgeführter Untersuchungen zusammengeführt und unter Berücksichtigung bereits veröffentlichter eigener Daten bewertet:

- eine Intensivuntersuchung des Elbe-Hochwassers 2006
- zwischen 1995 und 2006 bei Hochwasser gemessene Maximalkonzentrationen verschiedener Metalle
- Untersuchungen der Metallgehalte von Sedimentablagerungen eines Bühnenfeldes im Tiefenprofil bei Niedrigwasser 2008.

Für die Untersuchungen wurde die Messstelle Magdeburg ausgewählt, da sie Bestandteil nationaler und internationaler Überwachungsprogramme ist und unter normalen Durch-

flussbedingungen die Wassergüte der Mittleren Elbe repräsentiert. In der Aus- und Bewertung der Daten wird vereinfachend der Begriff „Metalle“ verwendet.

Die Messstrategie wurde so konzipiert, dass Hochwässer unterschiedlicher hydrologischer Vorgeschichte bezüglich der Entwicklung ihrer Wassergüte während des Ereignisses untereinander verglichen werden können. Voraussetzung dafür ist die vollständige Erfassung der am Beginn eines Hochwassers einsetzenden Sedimenterosion. Hierfür existieren regional spezifische Erosionsschwellwerte des Durchflusses. Nach Überschreitung dieser Werte ist der Anstieg der Durchflusskurven unterschiedlicher Hochwässer annähernd vergleichbar. Das bedeutet, dass auch die Verdünnung der in der fließenden Welle transportierten Stoffe vergleichbar ist. Für die Messstelle Magdeburg liegt der Erosionsschwellwert des Durchflusses bei ca. 800 m³/s.

Die Auswahl der Untersuchungsparameter ist ein wesentlicher Bestandteil der Messstrategie. Neben der Untersuchung von für das Sedimentmanagement der Elbe relevanten Metallen wurden zusätzliche Parameter mit Indikatorfunktion im Hinblick auf Quellen, Transport und Verbleib der Metalle im Elbe-Einzugsgebiet untersucht.

Grundlage der Aus- und Bewertung war es:

- Extremwerte im Konzentrationsverlauf nicht als Ausreißer zu eliminieren, sondern als Indikatoren zum besseren Verständnis des Gewässersystems/Einzugsgebiets zu nutzen und
- aus dem zeitgleichen Auftreten von Extremwerten bestimmter Parameter auf gemeinsame Eigenschaften dieser Metalle, z. B. ähnliches Transportverhalten oder gemeinsame Quellen im Einzugsgebiet zu schließen.

Zur Überprüfung der Plausibilität der Messstrategie wurde ein Vergleich der bei Hochwasser in der Wasserphase gemessenen Metallkonzentrationen mit den Metallgehalten im Tiefenprofil bei Niedrigwasser entnommener Sedimentkerne durchgeführt.

Für den Transport und Verbleib bei Hochwasser in die fließende Welle eingetragener Metalle ist die Verteilung ihrer gelösten, kolloidalen und partikulären Bestandteile innerhalb der Gesamtfraktion entscheidend. Die Abschätzung der partikulären Anteile erfolgte aus

der Differenz der Konzentrationen der Metalle in der homogenisierten Gesamtprobe und der Konzentrationen im Filtrat $< 0,45 \mu\text{m}$. Die Differenz der Konzentrationen im Filtrat $< 0,45 \mu\text{m}$ und $< 0,02 \mu\text{m}$ wurde näherungsweise zur Abschätzung des kolloidalen Anteils innerhalb der operationell definierten gelösten Fraktion genutzt.

Die Bestimmung der Metallkonzentrationen bzw. Metallgehalte erfolgte unter Nutzung herkömmlicher Analystechniken in den Departments Fließgewässerökologie (Wasser: ICP-MS, ICP-OES) und Analytik (Sediment: EDXRF) des UFZ. Untersuchungen zur Erosionstabilität der Sedimente wurden am Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart durchgeführt.

Zur Aus- und Bewertung der Ergebnisse der Wasseruntersuchungen wurden sowohl deskriptive Methoden als auch Methoden der multivariaten Statistik herangezogen. Die Durchführung der multivariaten Analysen (Clusteranalyse, Faktorenanalyse) erfolgte unter Nutzung des Programmpakets STATISTICA Version 12. Die Analyse und Bewertung der Sedimentuntersuchungen erfolgte durch Visualisierung von Mustern normierter Metallgehalte durch Anwendung der DDPR-Methode (Depth Depending Pattern Recognition).

Am Beispiel des Frühjahrshochwassers der Elbe 2006 wurde gezeigt, dass die Wasserbeschaffenheit einer Hochwasserwelle eine innere Struktur aufweist. Diese spiegelt die Auswirkung aller während des Ereignisses ablaufenden Prozesse und Einflussfaktoren auf die Wassergüte an der Messstelle wider. Aus der Struktur der Wasserbeschaffenheit während des Hochwassers 2006 konnten Rückschlüsse über die das Ereignis dominierenden Prozesse und aktuelle Eintragspfade von Schadstoffen oberhalb der untersuchten Messstelle gezogen werden. Anhand der Ergebnisse der deskriptiven Statistik war eine Aufteilung aller Messwerte auf vier relevante Gruppen möglich:

- Verdünnung: B, Cl⁻ und U
- Erosion: Al, Cr, Fe, Ni und Ti
- Saaleeinfluss: Cu, GV, Hg, Mn, Nges, Pb, TR und Zn.
- Muldeeinfluss: As und Cd

Die Zugehörigkeit der Metalle zu einer der gebildeten Gruppen konnte gut anhand empirisch ermittelter Indikatorparameter für Quellen des Stoffeintrags im Einzugsgebiet, nur

teilweise durch Unterschiede im Verteilungsverhalten gelöst/kolloidal/partikulär erklärt werden.

Die durchgeführte Clusteranalyse der Tage der Stichprobennahmen bestätigte die Zweckmäßigkeit der angewendeten Probennahmestrategie.

Mittels Faktorenanalyse wurden 2 latente Faktoren extrahiert, die die Varianz des Datensatzes zu mehr als 90 % beschreiben. Sie charakterisieren Messgrößen, die die Erosion von Böden und Sedimenten abbilden und solche, die Indikatoren für die Verdünnung von in der Regel gelöst transportierten Stoffen während der Hochwasserwelle darstellen. Innerhalb der zur Darstellung der inneren Struktur der Hochwasserwelle getesteten multivariaten Methoden ergaben die Ergebnisse der Clusteranalyse der Messgrößen die größte Übereinstimmung mit den empirisch abgeleiteten Hypothesen. Trotzdem kann die Faktorenanalyse zur übersichtlichen Darstellung mehrdimensionaler Datensätze und, bei einer entsprechenden Fragestellung, als Datenreduktionsmethode genutzt werden.

Am Beispiel der Hochwässer 1995, 2002, 2005 und 2006 wurde gezeigt, dass aus dem Zeitpunkt des Auftretens und der Höhe der während der Ereignisse gemessenen Maximalwerte Rückschlüsse auf die Beschaffenheitsentwicklung im Einzugsgebiet eines Flusses gezogen werden können. Diese Herangehensweise ist nur möglich, wenn im Messprogramm die Überschreitung des kritischen Erosionsschwellwertes der Sedimenterosion als Startpunkt der Probennahme gewählt wird.

Aus dem Vergleich der zwischen 1995 und 2006 bei Hochwasser aufgetretenen Maximalwerte konnte für die Mehrzahl der untersuchten Metalle kein eindeutig sinkender Belastungstrend abgeleitet werden. Das unterstreicht die Depotwirkung kontaminierter Gewässersedimente gegenüber historischen Gewässerbelastungen. Für die Konzentrationen suspendierter partikulärer Stoffe und Hg war eine deutliche Abnahme der Spitzenkonzentrationen nach 1995 zu verzeichnen. Die Auswertung der Schwebstoffmessungen ergab neben der Abnahme der Konzentrationen Hinweise auf eine Verschiebung der Priorität der Quellen von den Bühnenfeldern der Elbe in die Unterläufe der Nebenflüsse, insbesondere die Stauhaltungen und Nebengewässer der Saale.

Es wurde gezeigt, dass entsprechend konzipierte Untersuchungen bei Hochwasser wichtige Informationen über die Entwicklung der Wasserbeschaffenheit in einem Einzugsgebiet liefern. Für die Beurteilung der langfristigen Entwicklung der Gewässergüte im Einzugsgebiet eines Flusses sind Untersuchungen mittlerer Hochwasserereignisse gegenüber extremen Hochwässern zu bevorzugen.

Vergleichsuntersuchungen an Sedimentkernen, die 2008 bei Niedrigwasser in einem oberhalb der Messstelle gelegenen Bühnenfeld entnommen wurden, ergaben eine räumliche Variabilität der Metallbelastung. An der Sedimentoberfläche wurden im Vergleich zum Tiefenprofil der Kerne deutlich geringere Metallgehalte gemessen. Diese spiegeln rezente Belastungseinträge in die Elbe wider. Metallgehalte der tieferen Schichten repräsentieren historische Einflüsse auf die Gewässerbelastung. Für ihre Mobilisierung war in der Regel eine höhere kritische Erosionsschubspannung erforderlich, was auf eine erfolgte Konsolidierung der tiefer gelegenen Sedimentschichten hinweist.

Die Anwendung der DDPR-Methode zur Visualisierung von Mustern der Zusammensetzung der Sedimentschichten erlaubte die Unterscheidung in drei Gruppen von Metallen, die folgende Einflüsse widerspiegeln:

- Einflüsse des Extremhochwassers 2002: As und Pb
- Einflüsse des Extremhochwassers 2006: Ni
- schwerpunktmäßige Einträge aus der Saale: Cu, Hg und Zn.

Diese Muster lassen sich ebenfalls aus dem Vergleich der bei Hochwasser zwischen 1995 und 2006 aufgetretenen Maximalwerte der Metallkonzentrationen ableiten.

Alle Ergebnisse verdeutlichen den engen Zusammenhang zwischen bei Hochwasser erodierbaren, kontaminierten Sedimenten und während des Ereignisses auftretenden Maximalkonzentrationen im Wasser. Daher stellt die vorgeschlagene indirekte Erfassung der bei Hochwasser ablaufenden Erosionsprozesse in der Wasserphase eine methodische Alternative zur direkten Messung der Erosionsstabilität von Sedimenten in großen Flüssen dar. Die zu Beginn der Arbeit aufgestellten Hypothesen wurden bestätigt.

Voraussetzung für den Erfolg dieser Herangehensweise war die konsequente Einhaltung einer durchflussbezogenen, auf die Erfassung der beginnenden Sedimenterosion gerichteten Messstrategie. Da aus personellen und finanziellen Gründen nicht jedes Hochwasserereignis nach dem vorgeschlagenen Konzept untersucht werden kann, ist die Untersuchung des jeweils ersten Hochwasserereignisses im Jahr nach einer Niedrigwasserperiode zu empfehlen.

Im Hinblick auf künftige Forschungen sind ergänzende Untersuchungen zur Abschätzung der Austräge von Metallen aus dem Grundwasser in die fließende Welle am Beginn eines Hochwasserereignisses sowie zur Abschätzung der Einträge von Metallen in das Grundwasser nach Überflutung der Auen sinnvoll.

9 Referenzen

- [1] Tockner, K., Uehlinger, U., Robinson, C.T. (Hrsg.): Rivers of Europe, Elsevier Ltd., First Edition 2009, 700 pp.
- [2] Anonymus: Die Elbe und ihr Einzugsgebiet – Ein geographisch-hydrologischer und wasserwirtschaftlicher Überblick. IKSE (Hrsg.), Magdeburg, 2005.
- [3] Vink, R.J., Behrendt, H., Salomons W. (1999): Development of the heavy metal pollution trends in several European rivers: An analysis of point and diffuse sources. *Water Science and Technology* **39**, 215 – 223.
- [4] Fuchs, S., Scherer, U., Wander, R., Behrend, H., Venohr, M., Opitz, D., Hillenbrand, T., Marscheider-Weidemann, F., Götz, T.: Berechnung von Stoffeinträgen in die Fließgewässer Deutschlands mit dem Modell MONERIS – Nährstoffe, Schwermetalle und Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe. UBA Texte 45/2010, Umweltbundesamt (Hrsg.) 2010.
- [5] Guhr, H., Spott, D., Dreyer, U. (2006): Die Wiedergenesung der Elbe nach dem gesellschaftlichen Umbruch in Deutschland und Tschechien. In: Steinberg, C.E.W., Calmano, W., Klapper, H., Wilken, R.D. (Hrsg.), Handbuch Angewandte Limnologie 25. Wiley-VCH, Weinheim, 3 – 56.
- [6] Lehmann, A., Rode, M. (2001): Long - term behaviour and cross correlation water quality analysis of the River Elbe, Germany. *Water Research* **9**, 2153 – 2160.
- [7] Ciszewski, D., Turner, J. (2009): Storage of sediment-associated heavy metals along the channelized Odra River, Poland. *Earth Surface Processes and Landforms* **34**, 558 – 572.
- [8] Krüger, F., Meissner, R., Gröngröft, A., Grunewald, K. (2005): Flood induced heavy metal and arsenic contamination of Elbe River floodplain soils. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* **33** (5), 455 – 465.
- [9] Barth, J.A.C., Grathwohl, P., Fowler, H.J., Bellin, A., Gerzabek, M.H., Lair, G.J., Barcelo, D., Petrovic, M., Navarro, A., Négrel, P., Petelet-Giraud, E., Darmendrail, D., Rijnaarts, H., Langenhoff, A., de Weert, J., Slob, A., van der Zaan, B.M., Gerritse, J., Frank, E., Gutierrez, A., Kretzschmar, R., Gocht, T., Steidle, D., Garrido, F., Jones, K.C., Meijer, S., Moeckel, C., Marsman, A., Klaver, G., Vogel, T., Bürger, C., Kolditz, O., Broers, H.P., Baran, N., Joziase, J., von Tümpling, W., Van Gaans, P., Merly, C., Chapman, A., Brouyère, S., Batlle Aguilar, J., Orban, P.,

- Tas, N., Smidt, H. (2009): Mobility, turnover and storage of pollutants in soils, sediments and waters: achievements and results of the EU project AquaTerra. A review. *Agronomy for Sustainable Development*. **29** (1), 161 – 173.
- [10] Heise, S., Krüger, F., Förstner, U., Baborowski, M., Götz, R., Stachel, B. (2008): Bewertung von Risiken durch feststoffgebundene Schadstoffe im Elbe-einzugsgebiet. Studie im Auftrag der Hamburg Port Authority, Hamburg, 349 Seiten.
- [11] Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D. (2010): Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology* **389**, 416 – 428.
- [12] Schäfer, R.B., von der Ohe, P., Kühne, R., Schüürmann, G., Liess, M. (2011): Occurrence and toxicity of 331 organic pollutants in large rivers of North Germany over a decade (1994 to 2004). *Environmental Science Technology* **45**, 6167 – 6174.
- [13] Loos, R., Gawlik, B.M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., Bidoglio, G. (2009): EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution* **157**, 561 – 568.
- [14] Boyd, G.R., Reemtsma, H., Grimm, D.A., Mitra, S. (2003): Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *The Science of the Total Environment* **311**, 135 – 149.
- [15] Nowack, B., Bucheli, T.D. (2007): Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution* **150**, 5 – 22.
- [16] Anonymus: Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften L327/1, 22.12.2000.
- [17] Anonymus: Entscheidung des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften L331/1, 15.12.2001.
- [18] Anonymus: Hintergrundpapier zur Ableitung der überregionalen Bewirtschaftungsziele für die Oberflächengewässer im deutschen Teil der Flussgebietseinheit Elbe für den Belastungsschwerpunkt Schadstoffe.

- Hintergrundpapier der Flussgemeinschaft Elbe (FGG). 02.04.2009 (<http://www.fgg-elbe.de/hintergrundinformationen.html>).
- [19] Spott, D., Guhr, H. (1996): The dynamics of suspended solids in the tidally unaffected area of the River Elbe as a function of flow and shipping. *Archive of Hydrobiology. Special Issues: Advances in Limnology* **47**, 127 – 133.
- [20] Petersen, W., Wallmann, K., Pinglin Li, F., Schroeder, F., Knauth, H.-D. (1995): Exchange of trace elements at the sediment-water interface during early diagenesis processes. *Marine Freshwater Research* **46**, 19 – 26.
- [21] Beldowski, J., Pempkowiak, J. (2003): Horizontal and vertical variabilities of mercury concentration and speciation in sediments of the Gdansk Basin, Southern Baltic Sea. *Chemosphere* **52**, 645 – 654.
- [22] Castelle, S., Schäfer, J., Blanc, G., Audry, S., Etcheber, H., Lissalde, J.P. (2007): 50-year record and solid state speciation of mercury in natural and contaminated reservoir sediment. *Applied Geochemistry* **22**, 1359 – 1370.
- [23] Coynel, A., Schäfer, J., Hurtrez, E., Dumas, J., Etcheber, H., Blanc, G. (2004): Sampling frequency and accuracy of SPM flux estimates in two contrasted drainage basins. *Science of the Total Environment* **330**, 233 – 247.
- [24] Prohaska, S., Jancke, T., Westrich, B. (2008): Model based estimation of sediment erosion in groyne fields along the River Elbe. In: XXIVth Conference of the Danubian Countries. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* **4**, 012042.
- [25] Kern, U., Schuerlein, V., Holzwarth, M., Haag, I., Westrich, B. (1999): Ein Strömungskanal zur Ermittlung der tiefenabhängigen Erosionsstabilität von Gewässer-sedimenten: das SETEG-System. *Wasserwirtschaft* **89**, 72 – 77.
- [26] Witt, O., Westrich, B. (2003): Quantification of erosion rates for undisturbed contaminated cohesive sediment cores by image analysis. *Hydrobiologia* **494**, 271 – 276.
- [27] Baborowski, M., von Tümpling, W., Friese, K. (2004): Behaviour of suspended particulate matter (SPM) and selected trace metals during the 2002 summer flood in the River Elbe (Germany) at Magdeburg monitoring station. *Hydrology and Earth System Sciences* **8**, 135 – 150.
- [28] Baborowski, M., Claus, E., Friese, K., von der Kammer, F., Kasimir, P., Pelzer, J., Heininger, P. (2005): Comparison of different monitoring programs of the 2002

- summer flood in the river Elbe. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* **33** (5), 404 – 417.
- [29] Baborowski, M., Büttner, O., Einax, J.W. (2011): Assessment of water quality in the Elbe River at low water conditions based on factor analysis. *Clean-Soil Air Water* **39** (5), 437 – 443.
- [30] Baborowski, M., Schwandt, D., Geller, W., Heininger, P. (2008): Tailor-made monitoring programs for hydrological extremes - case Elbe river. *4th International symposium on flood defence: managing flood risk, reliability and vulnerability*, Toronto, 06. – 08.Mai 2008.
- [31] Baborowski, M., Simeonov, V., Einax, J.W. (2012): Assessment of water quality in the Elbe River at flood water conditions based on cluster analysis, principle components analysis and source apportionment. *Clean-Soil Air Water* **40** (4), 373 – 380.
- [32] Baborowski, M., Büttner, O., Morgenstern, P., Krüger, F., Lobe, I., Rupp, H., von Tümpling, W. (2007): Spatial and temporal variability of sediment deposition on artificial-lawn traps in a floodplain of the River Elbe. *Environmental Pollution* **148** (3), 770 – 778.
- [33] Baborowski, M., Krüger, F., Büttner, O., Morgenstern, P., Lobe, I., von Tümpling, W., Rupp, H., Guhr, H. (2007): Transport and fate of dissolved and suspended particulate matter in the Middle Elbe region during flood events. In: Westrich, B., Förstner, U. (Eds.) *Sediment dynamics and pollutant mobility in rivers. An interdisciplinary approach*. Environmental Science and Engineering Springer Verlag Berlin, 197 – 206.
- [34] Baborowski, M., Büttner, O., Morgenstern, P., Jancke, T., Westrich, B. (2012): Spatial variability of metal pollution in groyne fields of the Middle Elbe - implications for sediment monitoring. *Environmental Pollution* **167**, 115 – 123.
- [35] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.): DIN Taschenbuch 211, Wasserwesen. Beuth Verlag, Berlin, 1996.
- [36] Hellmann, H. (1992): Korngrößenverteilung von Schwebstoffen (absetzbaren Stoffen) und ihre Relation zu den Referenzelementen Eisen und Titan. Bedeutung für die Schadstoffbewertung. *Zeitschrift für Wasser-Abwasser-Forschung* **25**, 46 – 52.

- [37] Ackermann, F. (1980): A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analysis of estuarine and coastal sediments. *Environmental Technology Letters* **1**, 518 – 527.
- [38] Kern, U. (1997): Transport von Schweb- und Schadstoffen in staugeregelten Fließgewässern am Beispiel des Neckars. *Mitteilungen des Instituts für Wasserbau der Universität Stuttgart*, Eigenverlag, Heft **93**, 209 Seiten.
- [39] Westrich, B. (1988): Fluvialer Feststofftransport- Auswirkungen auf die Morphologie und Bedeutung für die Gewässergüte. *Schriftenreihe GWF Wasser, Abwasser*, Band **22**, Oldenburg Verlag, München.
- [40] Baborowski, M. (2002): Characterisation of Suspended Particulate Matter (SPM) in the River Elbe (Germany) by survey of the particle size distribution. 2002, Dresden, Volume II Matter and particle transport in surface and subsurface flow. Water Resources and Environment Research. *Proceedings of ICWRER 2002*, 23 – 27.
- [41] Karrsch, B., Baborowski, M., Winkler, M., Mehrens, M., Link, U., Herzog, M. (2001): Ökomikrobiologie und Planktologie der Saale. *Nova Acta Leopoldina NF* **84** (319), 109 – 116.
- [42] Zimmermann, H., Kausch, H. (1996): Microaggregates in the Elbe Estuary: structure and colonization during spring. *Archives of Hydrobiology Special Issues on Advanced Limnology* **48**, 85 – 92.
- [43] Zimmermann-Timm, H., Hoberg, M., Holst, H., Müller, S. (2002): Estuarine aggregates in the longitudinal profile of the River Elbe: seasonal changes in occurrence, characteristics and colonization. *Large Rivers Vol. 13*, (3 – 4). *Archives of Hydrobiology Supplement* **141** (3 – 4), 263 – 283.
- [44] Droppo, I.G., Ongley, E.D. (1992): The state of suspended sediment in the freshwater fluvial environment: A method of analysis. *Water Research* **26** (1), 65 – 72.
- [45] Baborowski, M. Friese, K. (1998): Untersuchungen zum Sinkverhalten von suspendierten partikulären Stoffen in der Elbe bei Magdeburg. Gewässerschutz im Einzugsgebiet der Elbe. 8. *Magdeburger Gewässerschutzseminar*, Oktober 1998, Karlsbad (Tschechien) Teubner, Stuttgart, Leipzig, 125 – 126.
- [46] Winterwerp, J.C., van Kesteren, W.G.M. (2004): Introduction to the physics of cohesive sediments in the marine environment. *Developments in Sedimentology* **56** , Elsevier Amsterdam .

- [47] Eisma, D. (1993): Flocculation and de-flocculation of suspended matter in estuaries. *Archives of Hydrobiology Supplement* **75** (Untersuchung Elbe-Aestuar 6) 3/4, 311 – 324.
- [48] Gerbersdorf, S.U., Westrich, B., Paterson, D. M. (2009): Microbial polymeric substances (EPS) in fresh water sediments. *Microbial Ecology* **58**, 334 – 349.
- [49] Duffus, J.H. (2002): “Heavy metals” – A meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **75** (5), 793 – 807.
- [50] Hollemann, A.F., Wiberg, E. (1985): Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Walter de Gruyter Berlin, New York, 868 Seiten.
- [51] Hodson, M.E. (2004): Heavy metals - geochemical bogey man? *Environmental Pollution* **129**, 341 – 343.
- [52] International Union of Pure and Applied Chemistry, Division of Physical Chemistry (2001): Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units. Appendix II, Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry Part I, Subchapter: Definition and classification of colloids. Prepared for publication by Everett, D.H., Prepared for internet consultation by Koopal, L.K.
(http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/manual_of_s_and_t.html)
- [53] Baborowski, M., von der Kammer, F., Friese, K. (2004): Transport von Schwermetallen bei Hochwasserführung der Elbe: gelöst, partikel- oder kolloidgebunden? Statusseminar des BMBF-Ad-hoc-Verbundprojektes: Schadstoffbelastung im Mulde- und Elbe-Einzugsgebiet nach dem Augusthochwasser 2002, Freiberg, 27. – 29. August 2003, UFZ Leipzig-Halle GmbH, Magdeburg, 17 – 21.
- [54] Gimbert, L.J., Worsfold, P.J., Haygarth, P.M. (2007): Processes affecting transfer of sediment and colloids, with associated phosphorus, from intensively farmed grasslands: colloid and sediment characterization methods. *Hydrological Processes* **21**, 275 – 279.
- [55] Callieri, C. (2007): Picophytoplankton in freshwater ecosystems: the importance of small-sized phototrophs. *Freshwater Reviews* **1**, 1 – 28.
- [56] Förstner, U. (2004): Traceability of sediment analysis. *TrAC-Trends in Analytical Chemistry*, **23** (3), 217 – 236.

- [57] Singh, M., Müller, G., Singh, I.B. (2003): Geogenic distribution and baseline concentration of heavy metals in sediments of the Ganges River, India. *Journal of Geochemical Exploration* **80** (1), 1 – 17.
- [58] Klemm, W., Greif, A., Broekaert, J.A.C., Siemens, Junge, F.W., van der Veen, A., Schultze, M., Duffek, A. (2005): A Study on Arsenic and the Heavy Metals in the Mulde River System. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* **33** (5), 475 – 491.
- [59] Sutherland, R.A. (2000): A comparison of geochemical information obtained from two fluvial bed sediment fractions. *Environmental Geology* **39** (3 – 4), 7.
- [60] Klammer, J.C., Hegemann, W. J. M., Smedes, F. (1990): Comparison of grain size correction procedures for organic micropollutants and heavy metals in marine sediments. *Hydrobiologia* **208**, 213 – 220.
- [61] Simpson, S.L., Blasco, J. (2012): Sub-lethal effects of copper to benthic invertebrates explained by sediment properties and dietary exposure. *Environmental Science & Technology* **46** (12), 6835 – 6842.
- [62] Truckenbrodt, D., Einax, J. (1995): Sampling representativity and homogeneity of river sediments. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **352**, 437 – 443.
- [63] Zänker, H., Richter, W., Brendler, V., Nitsche, H. (2000): Colloid-borne uranium and other heavy metals in the water of a mine drainage gallery. *Radiochimica acta*. **88**, 619 – 624.
- [64] Zänker, H., Moll, H., Richter, W., Brendler, V., Hennig, C., Reich, T., Kluge, A., Hüttig, G. (2002): The colloid chemistry of acid rock drainage solution from an abandoned Zn-Pb-Ag mine. *Applied Geochemistry* **17** (5), 633 – 648.
- [65] Furrer, G., Phillips, B.L., Ulrich, K.U., Pöthig, R., Casey, W.J. (2002): The origin of aluminium flocs in polluted streams. *Science* **297**, 2245 – 2247.
- [66] Schimpf, M., Caldwell, K., Giddings, J.W. (Eds.): Field-Flow Fractionation Handbook. Wiley-Interscience publication **2000**, 592 pp.
- [67] Baalousha, M., von der Kammer, F., Motelica-Heino, M., Baborowski, M., Hofmeister, C., Le Coustumer, P. (2006): Size-based speciation of natural colloidal particles by flow field flow fractionation, inductively coupled plasma-mass spectroscopy, and transmission electron microscopy/X-ray energy dispersive spectroscopy: colloids-trace element interaction. *Environmental Science & Technology* **40** (7), 2156 – 2162.

- [68] von der Kammer, F., Baborowski, M., Tadjiki, S., von Tümpling jr., W. (2004): Colloidal particles in sediment pore waters: Particel size distributions and associated element size distribution in anoxic and re-oxidized samples, obtained by FFF-ICP-MS coupling. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* **31** (4-5), 400 – 410.
- [69] Dubascoux, S., Le Hécho, I., Hassellöv, M., von der Kammer, F., Potin Gautier, M., Lespes, G. (2010): Field-flow fractionation and inductively coupled plasma mass spectrometer coupling: History, development and applications. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25**, 613 – 623.
- [70] Baborowski M., von der Kammer, F., Friese, K. (2004): Kolloide und Schadstoffe (Schwermetalle) in der Elbe bei Hochwasserereignissen. In: Geller, W., Ockenfeld, K., Böhme, M., Knöchel, A. (Hrsg.) Schadstoffbelastung nach dem Elbe-Hochwasser 2002. Endbericht des Ad-hoc-Verbundprojekts, UFZ Leipzig-Halle GmbH, Magdeburg, S. 287 – 304.
- [71] Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C. (2007): Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals. *Applied Geochemistry* **22**, 821 – 836.
- [72] Ciszewski, D., Turner, J. (2009): Storage of sediment-associated heavy metals along the channelized Odra River, Poland. *Earth Surface Processes and Landforms* **34**, 558 – 572.
- [73] Zerling, L., Müller, A., Jendryschik, K., Hanisch, C., Arnold, A.: Der Bitterfelder Muldestausee als Schadstoffsene: Entwicklung der Schwermetallbelastung von 1992-1997. *Abhandlungen der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse*. 59, 1 – 69, Hirzel Verlag Stuttgart Leipzig **2001**.
- [74] Schäfer, J., Blanc, G., Audry, S., Cossa, D., Bossy, C. (2006): Mercury in the Lot–Garonne River System (France): Sources, Fluxes and Anthropogenic component. *Applied Geochemistry* **21**, 515 – 527.
- [75] Gelabert, A., Pokrovsky, O.S., Reguant, C., Schott, J., Boudou, A. (2006): A surface complexation model for cadmium and lead adsorption onto diatom surface. *Journal of Geochemical Exploration* **88**, 110 – 113.
- [76] Martin, J.H., Knauer, G. (1973): The elemental composition of plankton. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **37**, 1639 – 1657.

- [77] Weigold, F., Baborowski, M. (2009): Consequences of delayed mixing for quality assessment of river water: Example Mulde-Saale-Elbe. *Journal of Hydrology* **369**, 296 – 304.
- [78] Schäfer, J., Norra, S., Klein, D., Blanc, G. (2009): Mobility of trace metals associated with urban particles exposed to natural waters of various salinities from the Gironde Estuary, France. *Journal of Soils and Sediments* **9**, 374 – 392.
- [79] Simon, M. (1995): Die Elbe und ihr Einzugsgebiet. Bericht, Herausgeber: *Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (IKSE)*, Magdeburg **1995**.
- [80] Wechsung, F., Kaden, S., Behrendt, H., Klöcking, B. (Eds.): Integrated analysis of the impacts of globale change on environment and society in the Elbe River basin. Weißensee Verlag, Berlin **2008**.
- [81] Bovorec, Z. (2000): Elements in size-fractionated bottom sediments of the River Elbe in its Czech part. *Aquatic Science* **62**, 232 – 251.
- [82] von Saleski, M., Warwick, J.J., Hohmann, R., Lindenschmidt, K.E. (2004): Parameterunsicherheit eines hydrodynamischen Flussmodells mit Wehren. *gwf-Wasser/Abwasser* **145** (5), 310 – 317.
- [83] Schulz, S., Becker, E., Baborowski, M., Göbke, A., Gohr, F. (2011): Jubiläumsmessfahrt auf der mittleren Elbe - Bilanz und Ausblick 20 Jahre nach der Wiedervereinigung Deutschlands. *Abschlussbericht* Flussgebietsgemeinschaft Elbe (FGG), Magdeburg, 30 Seiten.
(http://www.fgg-elbe.de/tl_fgg_neu/veroeffentlichungen.html)
- [84] Anonymus: Projekt „ELSA“ Schadstoffsanierung Elbsedimente, Jahresbericht 2010. Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt & Hamburg Port Authority, Hamburg, Januar **2012**, 70 Seiten.
(http://www.elsa-elbe.de/assets/download/jahresbericht/ELSA_JB_2010.pdf)
- [85] UNDINE-Informationssystem: Datengrundlagen zur Einordnung und Bewertung hydrologischer Extreme, *Informationsdatenbank der Bundesanstalt für Gewässerkunde*, Koblenz 12.02.2014 (BfG), (<http://undine.bafg.de/servlet/is/13865/>)
- [86] Anonymus: Länderübergreifende Analyse des Juni-Hochwassers 2013. BfG-Bericht 1797, Bundesanstalt für Gewässerkunde Koblenz, 15.Oktober 2013, 69 Seiten.

- [87] Schwandt, D., Hübner, G. (2009) Hydrologische Extreme im Wandel der Jahrhunderte - Auswahl und Dokumentation für die Informationsplattform Undine. - *Forum für Hydrologie und Wasserbewirtschaftung* 26.09. 19 – 24, Hennef
- [88] Simon, M. (2002): Das Jahrtausend-Hochwasser. *Wasserwirtschaft Wassertechnik* 7, 12 – 15.
- [89] Ockenfeld, K., Guhr, H. (2003): Groyne field e sink and source functions of “flow-reduced zones” for water contents in the River Elbe (Germany). *Water Science and Technology* 7 (48), 17 – 24.
- [90] Kozerski, H.-P., Schwartz, R., Hintze, T. (2006): Tracer measurements in groyne fields for the quantification of mean hydraulic residence times and of the exchange with the stream. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 34, 188 – 200.
- [91] Henning, M., Hentschel, B. (2011): Groyne field morphodynamics along Elbe River, Germany. In: EUROMECH Colloquium 523, Ecohydraulics: Linkages Between Hydraulics, Morphodynamics and Ecological Processes in Rivers. Extended abstract 67 – 74, Clermont-Ferrand, France, June 2011, 15 – 17.
- [92] Roth, R. (1996): Einige Bemerkungen zur Entstehung von Sommerhochwasser aus meteorologischer Sicht. *Zeitschrift für Kulturtechnik und Landesentwicklung* 37, 241 – 245.
- [93] Baborowski, M., Morgenstern, P., Jancke, T., Westrich, B. (2010): Spatial variability of heavy metal pollution in groyne fields of the middle Elbe – implication for sediment monitoring and risk assessment. 38th IAD Conference “Large River Basins: Danube meets Elbe. Challenges – Strategies – Solutions”, June 2010, Dresden, Germany
- [94] Guhr, H. (1995): Sources of heavy metal pollution in the drainage area of the River Elbe in the former GDR. In: Wilken, R.-D., Förstner, U., Knöchel, A. (Eds.) *Heavy metals in the environment*. International Conference, Hamburg-September 1995, Volume 2, 72 – 75.
- [95] Baborowski, M., Bozau, E. (2006): Impact of former mining activities on the uranium distribution in the River Saale (Germany). *Applied Geochemistry* 21 (6), 1073 – 1082.
- [96] Baborowski, M., Mages, M., Hiltcher, C., Matschullat, J., Guhr, H. (2005): Former mining activities influence Uranium concentrations in the Elbe river near Magde-

- burg. In: Merkel, B.J., Hasche-Berger, A. (Hrsg.) Uranium in the environment. Mining impact and consequences Springer, Berlin, 585 – 592.
- [97] Robert, A., Schroeder, R. A. (2003): Use of water-quality indicators and environmental tracers to determine the fate and transport of recycled water in Los Angeles County, California. U.S. GEOLOGICAL SURVEY, Water-Resources Investigations Report 03-4279.
- [98] Katz, B.G., Griffin, D.W. (2008): Using chemical and microbiological indicators to track the impacts from the land application of treated municipal wastewater and other sources on groundwater quality in a karstic springs basin. *Environmental Geology* **55**, 801 – 821.
- [99] Baborowski, M., Schäfer, J., Blanc, G., Pelzer, J., Ternes, T., von Tümpling, W., Claus, E. (2009): Der Einfluss von Niedrigwasser auf Stofftransport und Umsetzungen in großen Flüssen - Beispiel Elbe. *Wasser 2009*. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Stralsund, 18. – 20. Mai 2009, Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), Frankfurt/Main, 261 – 265.
- [100] Baborowski, M. (1999): Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von suspendierten partikulären Stoffen mit dem PARTMaster. In: Kern, U., Westrich, B. (Hrsg.) *Methoden zur Erkundung, Untersuchung und Bewertung von Sedimentablagerungen und Schwebstoffen in Gewässern* DVWK-Schriften, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser, Bonn, 383 – 384.
- [101] DIN 38409 H2 (Ausgabedatum 1987 – 2003): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes (H2).
- [102] Guhr, H., Büttner, O., Dreyer, U., Krebs, D., Spott, D., Suhr, U., Weber, E. (1993): Zusammenfassende Auswertung und Bewertung des vorhandenen Datenmaterials über die stoffliche Belastung der Gewässergüte der Mittel- und Unterelbe nach einheitlichen gemeinsamen Kriterien (Vorstudie) – Band I. GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, GKSS-Bericht 93/E/18, Januar 1993, 215 Seiten.
- [103] Baborowski, M., von Tümpling, W. (2012): Umsetzung Sedimentmanagementkonzept Schwermetalleinträge Schlüsselstollen in die Saale. Projektbericht im Auftrag des Landesbetriebs für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft (LHW) des Landes Sachsen-Anhalt. Juli – Dezember 2012.

- [104] Morgenstern, P., Brüggemann, L., Wennrich, R., 2004. Validation of an X-ray methodology with environmental concern. *Spectrochimica Acta Part B* **59**, 185-197.
- [105] Einax, J. (Volume Editor): Chemometrics in Environmental Chemistry – Statistical Methods. In: Hutzinger, O. (Editor) The Handbook of Environmental Chemistry Volume 2, Part G, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995, 330 pp.
- [106] Einax, J. (Volume Editor): Chemometrics in Environmental Chemistry-Application. In: Hutzinger, O. (Editor) The Handbook of Environmental Chemistry Volume 2, Part H, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995, 345 pp.
- [107] Stoyan, D., Stoyan, H., Jansen, U.: Umweltstatistik, Statistische Verarbeitung und Analyse von Umweltdaten. S. 56, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Stuttgart Leipzig, 1997, 348 pp.
- [108] Programmpaket STATISTICA, Version 12, StatSoft, 1994 – 2011.
- [109] Anonymus: Anwendung der Clusteranalyse für Wasseruntersuchungen (A80). Deutsche Einheitsverfahren (DEV) zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Stand 06.05.2011.
- [110] Schmidt, A.: Normalverteilungsannahme und Transformationen bei Regressionen. In: Albers, S., Klapper, D., Konradt, U., Walter, A., Wolf, J. (Hrsg.): Methodik der empirischen Forschung, Gabler, 3. Auflage, Wiesbaden 2009, 569 Seiten.
- [111] Razali, N.M., Wah, Y.B. (2011). Power comparisons of Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov, Lilliefors and Anderson-Darling tests. *Journal of Statistical Modeling and Analytics* **2** (1), 21 – 33.
- [112] Coin, D. (2008): Testing normality in the presence of outliers. *Statistical Methods and Applications* **17**, 2. – 12.
- [113] Doerffel, K.: Statistik in der analytischen Chemie. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig, 1990, 256 Seiten.
- [114] Lilliefors, H.W. (1967): On the Kolmogorov-Smirnov Test for normality with mean and variance unknown. *Journal of American Statistical Association* **62** (318) 399 – 402.
- [115] Massey, F.J. (1951): The Kolmogorov-Smirnov test for goodness of fit. *Journal of the American Statistical Association* **46**, 68 – 78.
- [116] Shapiro, S.S, Wilk, M.B. (1965): An analysis of variance test for normality (Complete samples). *Biometrika* **52** (3 and 4) 591 – 611.

- [117] Royston, P. (1992): Approximating the Shapiro-Wilk W-test for non-normality. *Statistics and Computing* **2**, 117 – 119.
- [118] Backhaus, K., Erichson, B., Plinke, W., Weiber, R.: Multivariate Analysemethoden. Eine anwendungsorientierte Einführung. Springer Verlag Berlin, 2008, 575 Seiten.
- [119] Einax, J.W., Zwanziger, H.W., Geiß, S.: Chemometrics in Environmental Analysis. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1997, 384 Seiten.
- [120] Henrion, G., Henrion, A., Henrion, R.: Beispiele zur Datenanalyse mit BASIC-Programmen. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 1988, 363 Seiten.
- [121] Weber, E.: Einführung in die Faktorenanalyse. Gustav Fischer Verlag Jena, 1974, 187 pp.
- [122] Geiß, S., Einax, J., Danzer, K. (1989): Multivariat-statistische Untersuchungen zur Probennahmestrategie in der Fließgewässeranalytik. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **333**, 97 – 101.
- [123] Geiß, S., Einax, J. (1991): Belastungscharakterisierung von Flussabschnitten der Saale und der Weißen Elster mittels Faktorenanalyse. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* **19** (6), 615 – 627.
- [124] Büttner, O., Baborowski, M. (2012): Depth Depending Pattern Recognition - a tool for visualization of spatial and temporal similarities of properties in sediment cores. In: *Die Elbe und ihre Sedimente. Magdeburger Gewässerschutzseminar 2012. 10. und 11. Oktober 2012 in Hamburg*, Internationale Kommission zum Schutz der Elbe IKSE, Wernigerode, 120 – 121.
- [125] Rode, M., Suhr, U. (2007): Uncertainties in selected river water quality data. *Hydrology and Earth System Sciences* **11**, 863 – 874.
- [126] Grundmann, J. (2010): Analyse und Simulation von Unsicherheiten in der flächendifferenzierten Niederschlags-Abfluss-Modellierung, Dissertation, Technische Universität Dresden, Institut für Hydrologie und Meteorologie Lehrstuhl für Hydrologie, 155 Seiten.
- [127] Wyżga, B., Ciszewski, D. (2010): Geomorphology controls on the entrapment of heavy metal-polluted sediments on a floodplain of variable width, the upper Vistula River, southern Poland. *Geomorphology* **117**, 272 – 286.
- [128] Harmel, R.D., King, K.W., Haggard, B.E., Wren, D.G., Sherdian, J.M. (2006): Practical guidance for discharge and water quality data collection on small watersheds. *Transactions of the ASABE* **49** (4), 937 – 948.

- [129] Wass, P.D., Leeks, G.J.L. (1999): Suspended sediment fluxes in the Humber catchment, UK. *Hydrological Processes* **13**, 935 – 953.
- [130] Guhr, H., Kopf, G., Fanger, H.U., Spott, D. (2001): Schadstoffverteilungsmuster in Flußquerschnitten der Elbe. Jahrestagung Chemie 2001, Würzburg, 23. – 29. September 2001, GDCh Fachgruppe Wasserchemie Eigenverlag, Bad Wildungen, S. 236 – 241.
- [131] Guhr, H., Spott, D., Bormki, G., Baborowski, M., Karrasch, B. (2003): The effect of nutrient concentrations in the River Elbe. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* **4-5**, 282-296.
- [132] Anonymus (2010) Bericht über die Durchführung und Ergebnisse der Qualitätssicherungsmaßnahmen 2009, FGG Elbe/IKSE, 11 Seiten (http://www.ikse-mkol.org/uploads/media/IKSE-QSM_2009_02.pdf)
- [133] Anonymus (2007): Einfluss von Probennahme und Probenvorbereitung auf die Ergebnisse bei der Bestimmung ausgewählter prioritärer Stoffe nach der Wasserrahmenrichtlinie, Texte 32/07 des Umweltbundesamtes (Hrsg.), Dessau 2007, 164 Seiten. (<http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3258.pdf>)
- [134] Reimann, C., Siewers, U., Skarphagen, H., Banks, D. (1999): Does bottle type and acid-washing influence trace element analyses by ICP-MS on water samples? A test covering 62 elements and four bottle types: high density polyethene (HDPE), polypropene (PP), fluorinated ethene propene copolymer (FEP) and perfluoroalkoxy polymer (PFA). *The Science of the Total Environment* **239**, 111 – 130.
- [135] Nimick, D.A. (2003): Diurnal variation in trace-metal concentrations in streams. USGS Fact Sheet FS-086-03, December 2003, 4 pp.
- [136] Nimick, D.A., Gammons, C.H., Parker, S.R. (2011): Diel biogeochemical processes and their effect on the aqueous chemistry of streams: A review. *Chemical Geology* **283**, 3 – 17.
- [137] Baborowski, M., Friese, K., Kopf, G., Winkler, M., Karrasch, B. (1996): Diurnale Schwankungen der Schadstoffbelastung von suspendierten partikulären Stoffen der Elbe bei Magdeburg - Schwermetalle und ausgewählte organische Spurenstoffe. Jahrestagung 1996 der Wasserchemischen Gesellschaft, Koblenz, 13. – 15. Mai 1996, P23, 4 Seiten.
- [138] Baborowski, M., Kraft, J., Guhr, H., Einax, J.W. (2005): Diurnale Schwankungen von Messgrößen und ihre Bedeutung für die Interpretation von Stichprobenuntersu-

- chungen in Flüssen. Jahrestagung 2005 der Wasserchemischen Gesellschaft, Bad Mergentheim, 02. – 04. Mai 2005, S. 177 – 181.
- [139] Parker, S.R., Poulson, S.R., Smith, M.G., Weyer, C.L., Bates, K.M. (2010): Temporal variability in the concentration and stable carbon isotope composition of dissolved inorganic and organic carbon in two Montana, USA Rivers. *Aquatic Geochemistry* **16**, 61 – 84.
- [140] Walling, D.E., Webb, B.W., Woodward, J.C. (1992): Some sampling considerations in the design of effective strategies for monitoring sediment-associated transport. Erosion and sediment transport monitoring programs in river basins (Proceedings of the Oslo Symposium, august 1992), IAHS Pub. No. 210, 279 – 288.
- [141] Pepelnik, P., Karrsch, B., Niedergesäß, R., Erbslöh, B., Mehrens, M., Link, U., Herzog, M., Prange, A. (2005): Influence of flooding in 2002 on the plankton and the quality of water and sediment of the River Elbe over its longitudinal profile. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* **33** (5), 430 – 448.
- [142] Aulinger, A., Prange, A., Niedergesäß, R., S. Schmolke, S., Einax, J.W. (2002): Characterization of elemental pollution and its variations in sediments and suspended particulate matter from the River Elbe via multi-element analysis combined with chemometric data evaluation. *Journal of Environmental Monitoring* **4**, 942 – 949.
- [143] Otson, R., Williams, D.T., Bothwell, P.D., McCullough, R.S., Tate, R.A. (1979): Effect of sampling, shipping, and storage on total organic carbon levels in water samples. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **23**, 311 – 318.
- [144] Mart, L. (1979): Prevention of contamination and other accuracy risk in voltammetric trace metal analysis of natural waters. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **296**, 350 – 357.
- [145] Reimann, C., Birke, M., Filzmoser, P. (2010): Bottled drinking water: Water contamination from bottle materials (glass, hard PET, soft PET), the influence of color and acidification. *Applied Geochemistry* **25**, 1030 – 1040.
- [146] Baborowski, M., von Tümpling, W., Mages, M., Friese, K., Winkler, M. (2001): Einfluß der Filtrationstechnik auf die Bestimmung von gelösten Schwermetallen in Oberflächenwässern am Beispiel der Elbe. Jahrestagung 2001 der Wasserchemischen Gesellschaft, Bad Wildungen, 21.-23. Mai 2001, 247 – 252.
- [147] Horowitz, A.J. (1997): Some thoughts on problems associated with various sampling media used for environmental monitoring. *Analyst* **122**, 1193 – 1200.

- [148] Krause, P., Erbslöh, B., Niedergesäß, R., Pepelnik, R., Prange, A. (1995): Comparative study of different digestion procedures using supplementary analytical methods for multielement-screening of more than 50 elements in sediments of the river Elbe. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **353**, 3 – 11.
- [149] Wennrich, R., Mattusch, J., Morgenstern, P., Freyer, K., Treutler, H.-C., Stärk, H.J., Brüggemann, L., Paschke, A., Daus, B., Weiß, H. (2004): Characterization of sediments in an abandoned mining area; a case study of Mansfeld region. Germany. *Environmental Geology* **45** (6), 818 – 833.
- [150] Prikler, S., Baborowski, M., Einax, J.W. (2009): Anwendung der Inversvoltammetrie zur Bestimmung von Cadmium in der Elbe. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Stralsund, 18. – 20. Mai 2009, S. 257 – 266.
- [151] Reichenbacher, M., Einax, J.W.: Challenges in Analytical Quality Assurance. Springer Verlag Berlin Heidelberg **2011**, 7 – 35.
- [152] Ramsey, M.H. (1998): Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **13**, 97 – 104.
- [153] Volkmar, E.C., Dahlgren, R.A., Stringfellow, W.T., Henson, S.S, Borglin, S.E., Kendall, C., Van Nieuwenhuyse, E.E. (2011): Using Lagrangian sampling to study water quality during downstream transport in the San Luis Drain, California, USA. *Chemical Geology* **283**, 68 – 77.
- [154] Guhr, H., Desortová, B., Spott, D., Bormki, G., Karrasch, B., Baborowski, M. (1998): Nähstoffangebot und Chlorophyllentwicklung in der Elbe. *Vom Wasser* **91**, 195 – 205.
- [155] Persönliche Mitteilung, Dr. von Tümpling, Leiter Zentrale Gewässeranalytik des Departments Fließgewässerökologie des Helmholtz- Zentrum für Umweltforschung UFZ, 31.07.2013.
- [156] Baborowski, M., Büttner, O., Kasimir, P. (2008): Saisonale Variabilität der Wasserbeschaffenheit der Elbe und Monitoring nach EG Wasserrahmenrichtlinie Magdeburger Gewässerschutzseminar, Magdeburg, 7.-10.10.2008, 44 – 46.
- [157] Baborowski, M. (2009): Monitoring bei Hochwasser – Beispiel Schwermetalle. Aspekte des Schadstoffmonitorings an Schwebstoffen und Sedimenten in der aquatischen Umwelt / 18. Chemisches Kolloquium am 16./17. Juni 2009 in Koblenz,

- Veranstaltungen / BfG **7/2009**, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, 23 – 31.
- [158] Horowitz, A.J. (2004): Monitoring suspended sediment and associated trace element and nutrient fluxes in large river basins in the USA. Sediment transfer through the fluvial system (Proceedings of a symposium held in Moscow, August 2004), *Publication International Association of Hydrological Sciences (IAHS)* **288**, 419 – 427.
- [159] Horowitz, A.J. (2003): An evaluation of sediment rating curves for estimating suspended sediment concentrations for subsequent flux calculations. *Hydrological Processes* **17**, 3387 – 3409.
- [160] Baborowski, M. (2012): Schwermetallkonzentrationen in der Elbe bei Magdeburg bei Extremereignissen. Bundesanstalt für Gewässerkunde Wissen was war ...-Rückblick auf hydrologische Extremereignisse. Kolloquium am 16./17. Oktober 2012 in Koblenz. *Veranstaltungen* 1/2013, Koblenz, Februar 2013, 77 – 886.
- [161] Baborowski, M. (2013): Schwermetallkonzentrationen der Elbe in Magdeburg bei Extremereignissen. In: Lüderitz, V., Dittrich, A., Jüpner, R., Schulte, A., Reinsdorf, F., Ettmer, B. (Hrsg.) *Magdeburger Wissenschaftliche Hefte*, Shaker Verlag Aachen, Band **14**, 16 – 25.
- [162] Selke, N., Morgenstern, P., Baborowski, M. (2005): Bestimmung der BET-Oberfläche von Flusssedimenten – Erste Ergebnisse. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Bad Mergentheim, 02. – 04. Mai 2005, S. 439 – 442.
- [163] Lemaire, E., Blanc, G., Schäfer, J., Coynel, A., Etcheber, H. (2006): Dissolved Trace-Metal-Organic Complexes in the Lot-Garonne River System determined using the C18 Sep-Pak System. *Aquatic Geochemistry* **12**, 21 – 38.
- [164] Czegka, W., Hanisch, C., Junge, F., Zerling, L., Baborowski, M. (2005): Changes in uranium concentration in the Weisse Elster River as a mirror of the remediation in the former WISMUT mining area. In: Merkel, B.J., Hasche-Berger, A. (Eds.) *Uranium in the environment. Mining impact and consequences*. Springer, Berlin, 875 – 883.
- [165] Palmer, M.R., Edmond, J.M. (1993): Uranium in river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 4947 – 4955.

- [166] Brits, R.J.N., Smit, M.C.B. (1977): Determination of uranium in natural waters by preconcentration on anion-exchange resin and delayed-neutron counting. *Analytical Chemistry* **49**, 67 – 69.
- [167] Möller, S., Einax, J.W. (2013): Metals in sediments — spatial investigation of Saale River applying chemometric tools. *Microchemical Journal* **110**, 233 – 238.
- [168] Kasimir, P., Claus, E., Hillebrand, G., Möhlenkamp, C. (2013): Bestandsaufnahme belasteter Altsedimente in der Saale. In: Baborowski, M., Heininger, P. Sedimente und Gewässergüte der Elbe. Kurzfassungen der Beiträge aus dem Gemeinsamen Workshop des AK „Sedimente und Gewässergüte“ der Wasserchemischen Gesellschaft und des AK „Kohäsive, schadstoffbelastete Sedimente der Binnenelbe“ der Ad-hoc-Arbeitsgruppe Schadstoffe/Sedimentmanagement der FGG Elbe am 17. April 2013 in Berlin. *Vom Wasser* **4/2013**, 143 – 147.
- [169] Böhme, M., Krüger, F., Ockenfeld, K., Geller, W. (Hrsg.): Schadstoffbelastung nach dem Elbe-Hochwasser 2002 . Eine *Kurz-Darstellung der Fakten und Hilfen zu deren Bewertung*. Letzte Bearbeitung 29.08.2005, Druckerei Mahnert, Aschersleben, 101 Seiten, ISBN 3-00-016883-4.
- [170] Rode, S., Jenemann, K. (2013): Erste Überwachungsergebnisse nach WRRL, Mulde - Weiße Elster, Vortrag zum Gewässerforum des Landesamt für Umwelt und Geologie des Freistaates Sachsen, am 14.11.2007 in Nossen. (www.umwelt.sachsen.de/umwelt/wasser/.../Forum_MWE2_TOP3a.pdf)
- [171] Junge, F.W. (2013): Schadstoffslenke Muldestausee – Aktuelles Potenzial und jüngste Entwicklung seit 2002. In: Baborowski, M., Heininger, P. Sedimente und Gewässergüte der Elbe. Kurzfassungen der Beiträge aus dem Gemeinsamen Workshop des AK „Sedimente und Gewässergüte“ der Wasserchemischen Gesellschaft und des AK „Kohäsive, schadstoffbelastete Sedimente der Binnenelbe“ der Ad-hoc-Arbeitsgruppe Schadstoffe/Sedimentmanagement der FGG Elbe am 17. April 2013 in Berlin. *Vom Wasser* **4/2013**, 143 – 148.
- [172] Hintze, B. (1985): Geochemie umweltrelevanter Schwermetalle in den vorindustriellen Schlickablagerungen des Elbeunterlaufs. In: Hamburger Bodenkundliche Arbeiten. Band 2, 230 Seiten.
- [173] Schwartz, R. (2006): Geochemical characterisation and erosion stability of fine grained groyne field sediments of the Middle Elbe River. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* **34**, 223 – 233.

- [174] Sicko-Goad, L.M., Schelske, C.L., Stoermer, E.F. (1984): Estimation of intracellular carbon and silica content of diatoms from natural assemblages using morphometric techniques. *Limnology and Oceanography* **29** (6), 1170 – 1178.
- [175] Karrasch, B., Mehrens, M., Rosenlöcher, Y., Peters, K. (2001): The dynamics of phytoplankton, bacteria and heterotrophic flagellates at two banks near Magdeburg in the River Elbe (Germany). *Limnologica* **31** (2), 93 – 107.

10 Anlagen

10.1 Übersicht über untersuchte Parameter und verwendete Bestimmungsmethoden der Wasserprobennahme nach [103] (Kapitel 4.2.1.1)

Parameter	Bestimmungsmethode	Gerät/Firma	Relativer Fehler in %
Partikel	Einzelpartikelbewertung, Laserlicht, Messbereich 2 – 200 µm	Partmaster L, Aucoteam GmbH, D	± 3,0
Abfiltrierbare Stoffe	Trockenrückstand und Glührückstand nach [101]	-	± 0,5
Cl ⁻	IC	Dionex ISC 3000 DS, USA	± 0,9
Al	ICP-OES	Perkin Elmer 7300 DV, D	± 3,0
As	ICP-MS	Agilent 7500 c, USA	± 2,4
B	ICP-MS	Agilent 7500 c, USA	± 2,7
Cd	ICP-MS	Agilent 7500 c, USA	± 1,3
Cr	ICP-MS	Agilent 7500 c, USA	± 5,2
Cu	ICP-MS	Agilent 7500 c, USA	± 3,9
Fe	ICP-OES	Perkin Elmer 7300 DV, D	± 1,9
Hg	ICP-MS	Agilent 7500 c, USA	± 1,1
Mn	ICP-OES	Perkin Elmer 7300 DV, D	± 4,0
Ni	ICP-MS	Agilent 7500 c, USA	± 6,2
Pb	ICP-MS	Agilent 7500 c, USA	± 2,1
Ti	ICP-MS	Agilent 7500 c, USA	± 1,2
U	ICP-MS	Agilent 7500 c	± 1,8
Zn	ICP-OES	Perkin Elmer 7300 DV, D	± 3,0

10.2 Ergebnisse der Überprüfung des Datensatzes auf Normalverteilung nach KOLMOGOROV-SMIRNOV und SHAPIRO-WILK

Tab. 10-1 Überprüfung des Datensatzes basierend auf Originalkonzentrationen

Variable	Kolmogorov-Smirnov		Shapiro-Wilk	
	d/p-Wert	Normalverteilung abgelehnt	W/p-Wert	Normalverteilung abgelehnt
Al	$d = 0,195; p > 0,20$	nein	$W = 0,844; p = 0,007$	ja
As	$d = 0,149; p > 0,20$	nein	$W = 0,959; p = 0,575$	nein
B	$d = 0,249; p < 0,20$	ja	$W = 0,795; p = 0,001$	ja
Cr	$d = 0,254; p < 0,20$	ja	$W = 0,837; p = 0,005$	ja
Cu	$d = 0,178; p > 0,20$	nein	$W = 0,922; p = 0,140$	nein
Hg	$d = 0,171; p > 0,20$	nein	$W = 0,877; p = 0,024$	ja
Mn	$d = 0,170; p > 0,20$	nein	$W = 0,840; p = 0,006$	ja
Fe	$d = 0,198; p > 0,20$	nein	$W = 0,849; p = 0,008$	ja
Ni	$d = 0,233; p > 0,20$	nein	$W = 0,821; p = 0,003$	ja
Pb	$d = 0,201; p > 0,20$	nein	$W = 0,904; p = 0,067$	ja
Ti	$d = 0,182; p > 0,20$	nein	$W = 0,886; p = 0,033$	ja
U	$d = 0,261; p < 0,15$	ja	$W = 0,851; p = 0,009$	ja
Zn	$d = 0,198; p > 0,20$	nein	$W = 0,859; p = 0,012$	ja
	Variablen mit abgelehnter Normalverteilung in %	23,1	Variablen mit abgelehnter Normalverteilung in %	76,9

Tab. 10-2 Überprüfung des Datensatzes basierend auf Log10-Konzentrationen

Variable	Kolmogorov-Smirnov		Shapiro-Wilk	
	d/p-Wert	Normalverteilung abgelehnt	W/p-Wert	Normalverteilung abgelehnt
Al	$d = 0,146; p > 0,20$	nein	$W = 0,968; p = 0,759$	nein
As	$d = 0,197; p > 0,20$	nein	$W = 0,940; p = 0,290$	nein
B	$d = 0,242; p > 0,20$	nein	$W = 0,828; p = 0,004$	ja
Cr	$d = 0,155; p > 0,20$	nein	$W = 0,954; p = 0,492$	nein
Cu	$d = 0,122; p > 0,20$	nein	$W = 0,964; p = 0,654$	nein
Hg	$d = 0,111; p > 0,20$	nein	$W = 0,966; p = 0,715$	nein
Mn	$d = 0,130; p > 0,20$	nein	$W = 0,912; p = 0,094$	nein
Fe	$d = 0,123; p > 0,20$	nein	$W = 0,968; p = 0,749$	nein
Ni	$d = 0,192; p > 0,20$	nein	$W = 0,905; p = 0,070$	nein
Pb	$d = 0,119; p > 0,20$	nein	$W = 0,966; p = 0,710$	nein
Ti	$d = 0,111; p > 0,20$	nein	$W = 0,978; p = 0,930$	nein
U	$d = 0,242; p > 0,20$	nein	$W = 0,878; p = 0,024$	ja
Zn	$d = 0,135; p > 0,20$	nein	$W = 0,929; p = 0,183$	nein
	Variablen mit abgelehnter Normalverteilung in %	0,0	Variablen mit abgelehnter Normalverteilung in %	15,4

10.3 Statistische Kenngrößen einer Serienuntersuchung von Elbewasser (n = 10, Proben unmittelbar nacheinander entnommen und analysiert)

Parameter	Einheit	gesamt	Fraktion < 0,45 µm	< 0,02 µm	x _{min}	x _{min}	\bar{x}	\bar{x}	s	s _{rel} in %
T _w	°C	-	-	-	1,7	1,9	1,8	1,8	0,09	4,9
pH	-	-	-	-	7,7	8,0	7,8	7,8	0,11	1,4
O ₂	mg/L	-	-	-	9,7	10,3	9,9	9,9	0,16	1,6
LF	µS/cm	-	-	-	901	907	903	903	1,79	0,2
Cl ⁻	mg/L	-	-	-	140	141	140	140	0,56	0,4
DOC	mg/L	-	-	-	4,1	4,7	4,4	4,4	0,19	4,4
TR	mg/L	-	-	-	22,5	26,1	24,5	24,5	1,11	4,5
GR	mg/L	-	-	-	16,3	19,6	18,2	18,2	0,95	5,2
N _{ges}	10 ⁵ /L	-	-	-	733	990	908	896	85,9	9,6
Chl-a	µg/L	-	-	-	3,2	3,4	3,4	3,3	0,06	1,8
Al	mg/L	x			1,39	1,75	1,53	1,53	0,10	7,1
			x		-	-	-	-	-	-
				x	-	-	-	-	-	-
As	µg/L	x			2,0	2,1	2,1	2,1	0,05	2,5
			x		1,5	1,6	1,6	1,6	0,03	2,0
				x	1,4	1,5	1,5	1,5	0,05	3,5
Cr	µg/L	x			2,5	3,5	2,8	2,9	0,27	9,3
			x		-	-	-	-	-	-
				x	-	-	-	-	-	-
Cu	µg/L	x			5,3	5,9	5,6	5,6	0,22	4,0
			x		2,1	2,5	2,3	2,3	0,10	4,3
				x	1,8	2,8	2,0	2,1	0,28	13,5
Fe	mg/L	x			1,39	1,76	1,48	1,51	0,10	6,5
			x		0,03	0,05	0,04	0,04	0,00	11,9
				x	-	-	-	-	-	-
Hg	µg/L	x			0,025	0,042	0,032	0,032	0,01	15,7
Mn	mg/L	x			0,12	0,14	0,12	0,13	0,10	6,7
			x		0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,0
				x	0,02	0,03	0,02	0,02	0,00	19,2
Ni	µg/L	x			5,1	5,5	5,3	5,3	0,12	2,3
			x		3,4	3,8	3,5	3,5	0,14	4,0
				x	3,2	3,7	3,3	3,4	0,13	4,0
Pb	µg/L	x			3,7	4,1	3,9	3,9	0,10	2,6
			x		-	-	-	-	-	-
				x	-	-	-	-	-	-
Ti	µg/L	x			39,8	53,3	50,9	48,9	5,18	10,6
			x		1,4	2,1	1,9	1,8	0,20	12,6
				x	-	-	-	-	-	-
U	µg/L	x			1,5	1,6	1,6	1,5	0,03	2,1
			x		1,3	1,4	1,4	1,4	0,03	2,3
				x	1,4	1,5	1,4	1,4	0,04	2,8
Zn	µg/L	x			0,06	0,08	0,07	0,07	0,01	10,6
			x		0,02	0,03	0,02	0,02	0,00	15,1
				x	-	-	-	-	-	-

Anmerkung: Keine Angaben stehen für Metalle deren Konzentration im jeweiligen Kompartiment unterhalb der Bestimmungsgrenze lag. Diese war < 10 mg/L für Al, < 0,5 µg/L für Cr, < 0,01mg/L für Fe, < 0,5 µg/L für Pb, < 1,0 µg/L für Ti und < 10 mg/L für Zn.

10.4 Analysenergebnisse der Hochwasserprobennahme 2006, Messstelle Magdeburg, Strom-km 318,1; linkes Ufer der Elbe

Datum	Al <0,02 µm mg/L	Al <0,45 µm mg/L	Al gesamt mg/L	As <0,02 µm µg/L	As <0,45 µm µg/L	As gesamt µg/L
26.03.2006	< 0,10	< 0,10	3,44	1,4	1,6	3,0
27.03.2006	< 0,10	< 0,10	4,96	1,5	1,5	2,9
28.03.2006	< 0,10	< 0,10	9,80	1,5	1,7	5,3
29.03.2006	< 0,10	< 0,10	6,86	1,5	1,7	5,6
30.03.2006	< 0,10	< 0,10	4,91	1,8	2,1	6,3
31.03.2006	< 0,10	< 0,10	3,95	2,1	2,5	5,8
01.04.2006	< 0,10	< 0,10	2,42	1,9	2,3	4,8
02.04.2006	< 0,10	< 0,10	2,61	1,9	2,2	4,4
03.04.2006	< 0,10	< 0,10	3,59	2,0	2,1	4,7
04.04.2006	< 0,10	< 0,10	2,56	2,1	2,4	4,6
05.04.2006	< 0,10	< 0,10	2,33	2,1	2,3	4,4
06.04.2006	< 0,10	< 0,10	3,46	2,0	2,4	4,9
07.04.2006	< 0,10	< 0,10	2,33	2,1	2,3	4,0
08.04.2006	< 0,10	< 0,10	2,54	2,0	2,3	4,4
09.04.2006	< 0,10	< 0,10	1,93	2,0	2,2	3,4
10.04.2006	< 0,10	< 0,10	1,40	1,9	2,2	3,1
11.04.2006	< 0,10	< 0,10	0,98	1,8	2,1	2,6
12.04.2006	< 0,10	< 0,10	0,97	1,7	2,0	2,5

Datum	Cd <0,02 µm µg/L	Cd <0,45 µm µg/L	Cd gesamt µg/L	Cr <0,02 µm µg/L	Cr <0,45 µm µg/L	Cr gesamt µg/L
26.03.2006	NB 0	0,1	< 0,2	0,8	0,9	6,7
27.03.2006	NB 0	0,1	0,2	0,6	0,4	10,7
28.03.2006	NB 0	NB 0	0,3	0,6	0,7	18,5
29.03.2006	NB 0	NB 0	0,4	0,3	0,7	14,7
30.03.2006	NB 0	NB 0	0,4	0,5	0,6	11,9
31.03.2006	NB 0	NB 0	0,3	0,3	0,4	8,3
01.04.2006	NB 0	NB 0	0,3	0,4	0,5	6,5
02.04.2006	NB 0	NB 0	0,2	0,3	0,4	5,5
03.04.2006	NB 0	NB 0	< 0,2	0,3	0,3	5,5
04.04.2006	NB 0	NB 0	0,2	0,3	0,3	5,4
05.04.2006	NB 0	NB 0	0,2	0,3	0,4	5,1
06.04.2006	NB 0	NB 0	0,2	0,2	0,3	6,9
07.04.2006	NB 0	NB 0	0,2	0,2	0,3	5,1
08.04.2006	NB 0	NB 0	0,2	0,4	0,6	5,5
09.04.2006	NB 0	NB 0	0,2	0,4	0,5	4,4
10.04.2006	NB 0	NB 0	0,1	0,3	0,4	3,6
11.04.2006	NB 0	< 0,2	0,1	0,3	0,5	2,7
12.04.2006	NB 0	NB 0	0,1	0,3	0,4	2,7

Datum	B gesamt µg/L	Cl mg/L	Cu < 0,02 µm µg/L	Cu < 0,45 µm µg/L	Cu gesamt µg/L	Hg µg/L
26.03.2006	75	157	2,7	3,0	8,3	0,038
27.03.2006	74	143	2,7	3,2	11,5	0,054
28.03.2006	66	124	2,4	2,8	14,9	0,140
29.03.2006	57	97,5	2,1	2,7	16,3	0,190
30.03.2006	57	63,6	2,1	2,6	15,1	0,140
31.03.2006	51	75,3	2,1	2,8	11,5	0,120
01.04.2006	52	71,4	2,1	2,9	9,6	0,087
02.04.2006	47	70,8	2,4	2,8	8,0	0,090
03.04.2006	44	66,7	2,1	2,4	8,0	0,082
04.04.2006	41	65,3	2,1	2,6	7,7	0,071
05.04.2006	40	64,9	2,7	3,1	7,2	0,057
06.04.2006	40	62,5	2,2	2,7	11,4	0,072
07.04.2006	42	63,1	2,1	2,4	6,9	0,058
08.04.2006	41	58,7	2,1	2,6	10,2	0,052
09.04.2006	42	56,6	2,0	2,5	6,0	0,041
10.04.2006	42	60,4	2,2	2,6	6,7	0,041
11.04.2006	42	67,8	2,3	3,0	4,9	0,032
12.04.2006	44	67,1	2,2	2,8	5,1	0,030

Datum	Fe < 0,02 µm mg/L	Fe < 0,45 µm mg/L	Fe gesamt mg/L	Mn < 0,02 µm mg/L	Mn < 0,45 µm mg/L	Mn gesamt mg/L
26.03.2006	< 0,01	0,04	3,11	0,05	0,05	0,15
27.03.2006	< 0,01	0,04	3,53	0,05	0,05	0,16
28.03.2006	< 0,01	0,03	7,21	0,05	0,05	0,28
29.03.2006	< 0,01	0,07	6,58	0,05	0,05	0,29
30.03.2006	< 0,01	0,07	4,61	0,06	0,07	0,26
31.03.2006	< 0,01	0,08	3,62	0,06	0,07	0,24
01.04.2006	< 0,01	0,09	2,58	0,05	0,05	0,15
02.04.2006	< 0,01	0,07	2,27	0,05	0,05	0,13
03.04.2006	< 0,01	0,06	2,45	0,04	0,04	0,12
04.04.2006	< 0,01	0,06	2,28	0,03	0,03	0,10
05.04.2006	0,01	0,06	2,11	0,03	0,03	0,09
06.04.2006	< 0,01	0,06	2,71	0,02	0,02	0,11
07.04.2006	< 0,01	0,06	2,10	0,02	0,02	0,08
08.04.2006	< 0,01	0,05	1,46	0,02	0,02	0,07
09.04.2006	< 0,01	0,04	1,38	0,02	0,02	0,06
10.04.2006	< 0,01	0,06	1,24	0,02	0,02	0,07
11.04.2006	< 0,01	0,08	1,05	0,02	0,02	0,07
12.04.2006	< 0,01	0,09	0,95	0,02	0,03	0,07

Datum	Ni < 0,02 µm	Ni < 0,45 µm	Ni gesamt	Pb < 0,02 µm	Pb < 0,45 µm	Pb gesamt
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
26.03.2006	3,7	3,8	7,6	NB 0	NB 0	6,7
27.03.2006	3,7	3,8	10,8	NB 0	NB 0	8,5
28.03.2006	3,5	3,6	16,0	NB 0	NB 0	14,0
29.03.2006	3,2	3,5	12,4	NB 0	0,2	16,0
30.03.2006	3,4	3,5	11,4	NB 0	0,3	14,5
31.03.2006	3,5	3,7	8,8	NB 0	0,4	13,0
01.04.2006	3,1	3,5	7,5	NB 0	0,4	9,6
02.04.2006	3,1	3,3	6,3	NB 0	0,4	8,0
03.04.2006	2,9	2,8	6,2	NB 0	0,3	8,2
04.04.2006	3,3	3,5	6,1	NB 0	0,4	8,0
05.04.2006	3,3	3,3	5,9	NB 0	0,3	6,8
06.04.2006	3,9	4,1	6,7	NB 0	0,3	8,1
07.04.2006	3,1	3,1	5,6	NB 0	0,3	5,9
08.04.2006	2,9	3,0	5,8	NB 0	0,3	5,3
09.04.2006	2,9	3,0	5,3	NB 0	0,2	4,3
10.04.2006	3,0	3,1	5,5	NB 0	0,3	5,0
11.04.2006	3,0	3,2	4,5	NB 0	0,4	3,3
12.04.2006	3,0	3,2	4,8	NB 0	0,4	5,0

Datum	Ti < 0,02 µm	Ti < 0,45 µm	Ti gesamt	U < 0,02 µm	U < 0,45 µm	U gesamt
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
26.03.2006	1,0	1,7	150	1,6	1,7	1,9
27.03.2006	< 1,1	1,7	185	1,6	1,6	1,8
28.03.2006	1,0	1,5	362	1,4	1,5	1,8
29.03.2006	1,0	2,0	307	1,1	1,2	1,7
30.03.2006	0,9	3,0	250	0,8	1,1	1,5
31.03.2006	0,7	2,8	170	0,9	1,2	1,5
01.04.2006	0,7	3,2	138	0,7	1,1	1,4
02.04.2006	0,8	2,9	107	0,5	0,8	1,1
03.04.2006	0,7	2,1	107	< 0,5	0,7	1,0
04.04.2006	0,8	2,5	105	0,5	0,8	1,0
05.04.2006	0,6	2,1	114	0,5	0,8	0,9
06.04.2006	0,7	2,2	139	0,5	0,8	0,9
07.04.2006	0,7	2,1	91	0,6	0,8	0,9
08.04.2006	0,8	2,5	154	0,7	0,8	1,0
09.04.2006	0,8	1,9	84	0,8	0,9	1,0
10.04.2006	0,8	2,5	66	0,8	0,9	1,1
11.04.2006	0,6	3,3	38	0,8	0,9	1,0
12.04.2006	0,7	3,1	47	0,8	1,0	1,0

Datum	Zn < 0,02 µm	Zn < 0,45 µm	Zn gesamt	UV 254 nm	DOC
	mg/L	mg/L	mg/L	-	mg/L
26.03.2006	< 0,01	0,02	0,04	0,130	5,4
27.03.2006	< 0,01	0,02	0,06	0,130	5,7
28.03.2006	< 0,01	0,01	0,08	0,150	6,3
29.03.2006	< 0,01	0,01	0,11	0,140	6,1
30.03.2006	< 0,01	0,01	0,08	0,160	5,8
31.03.2006	< 0,01	0,02	0,06	0,150	5,6
01.04.2006	< 0,01	0,02	0,05	0,160	5,7
02.04.2006	0,01	0,02	0,05	0,170	6,1
03.04.2006	< 0,01	0,02	0,04	0,170	6,1
04.04.2006	< 0,01	0,02	0,05	0,170	5,9
05.04.2006	0,02	0,01	0,04	0,170	5,8
06.04.2006	< 0,01	0,01	0,05	0,160	6,0
07.04.2006	< 0,01	0,01	0,04	0,160	8,4
08.04.2006	< 0,01	0,01	0,03	0,160	6,0
09.04.2006	< 0,01	0,01	0,03	0,160	5,9
10.04.2006	< 0,01	< 0,01	0,06	0,150	5,5
11.04.2006	< 0,01	0,01	0,03	0,150	5,8
12.04.2006	< 0,01	0,01	0,03	0,150	5,7

Datum	N < 20 µm	N gesamt	TR	GR
	10 ⁶ /L	10 ⁶ /L	mg/L	mg/L
26.03.2006	289	294	63,5	71,9
27.03.2006	320	326	86,1	97,0
28.03.2006	514	524	147	165
29.03.2006	520	532	116	187
30.03.2006	373	384	112	130
31.03.2006	299	309	82,8	96,6
01.04.2006	239	244	50,7	59,4
02.04.2006	243	247	41,8	49,1
03.04.2006	258	260	39,2	46,6
04.04.2006	287	289	37,9	45,6
05.04.2006	252	253	32,1	38,7
06.04.2006	236	238	28,5	34,6
07.04.2006	261	263	31,0	37,5
08.04.2006	225	228	28,4	33,4
09.04.2006	231	233	21,9	27,5
10.04.2006	129	132	17,0	22,8
11.04.2006	102	103	13,2	17,4
12.04.2006	82	84	14,6	18,7

10.5 Verteilungsverhalten gelöst/kolloidal/partikulär weiterer Metalle in der Reihenfolge der Anordnung nach Tab. 6-1 (Für Fraktionen mit überwiegendem Anteil der Ergebnisse unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden keine Box-Plots erstellt)

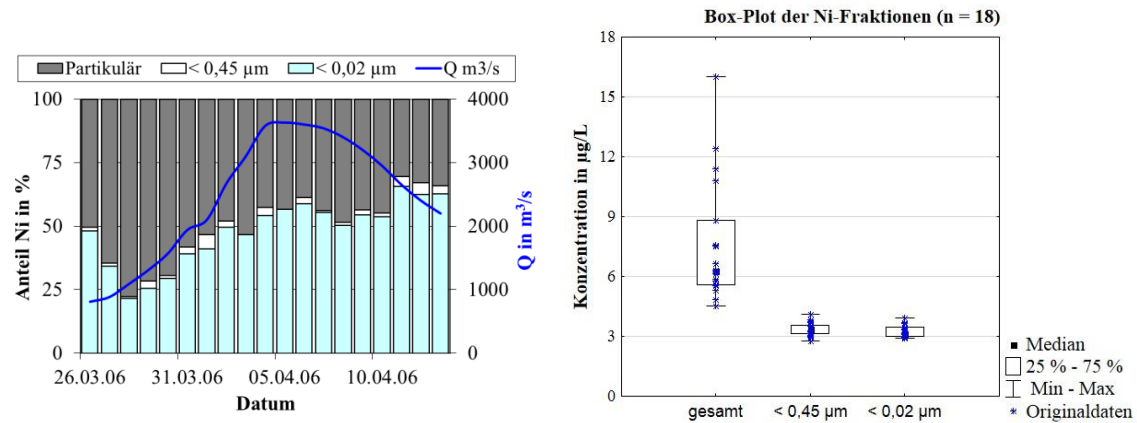


Abb. 10-1 Prozentualer Anteil der Teilfraktionen an der Gesamtkonzentration für Ni (links) und Box-Plots der Ni-Konzentrationen (rechts)

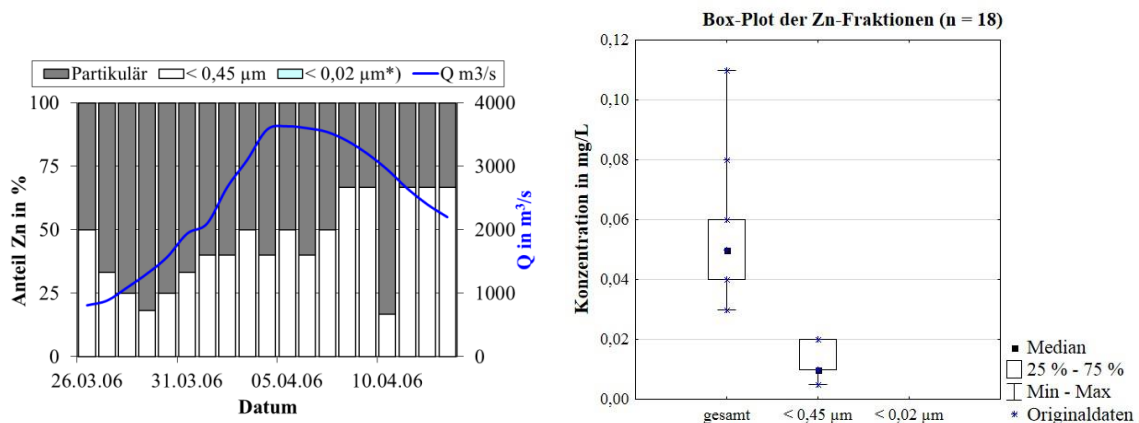


Abb. 10-2 Prozentualer Anteil der Teilfraktionen an der Gesamtkonzentration für Zn (links) und Box-Plots der Zn-Konzentrationen (rechts), *) Anteil Fraktion < 0,02 µm: < 33 %

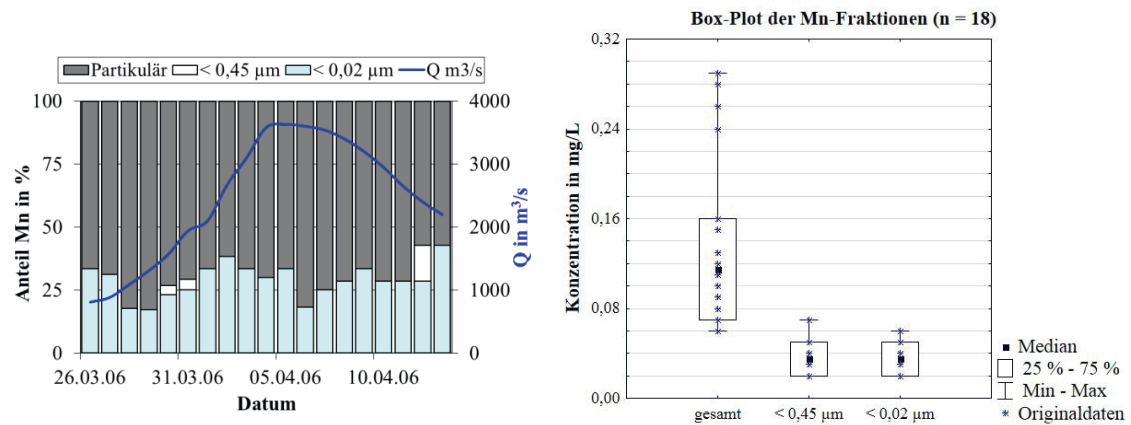


Abb. 10-3 Prozentualer Anteil der Teilfraktionen an der Gesamtkonzentration für Mn (links) und Box-Plots der Mn-Konzentrationen (rechts)

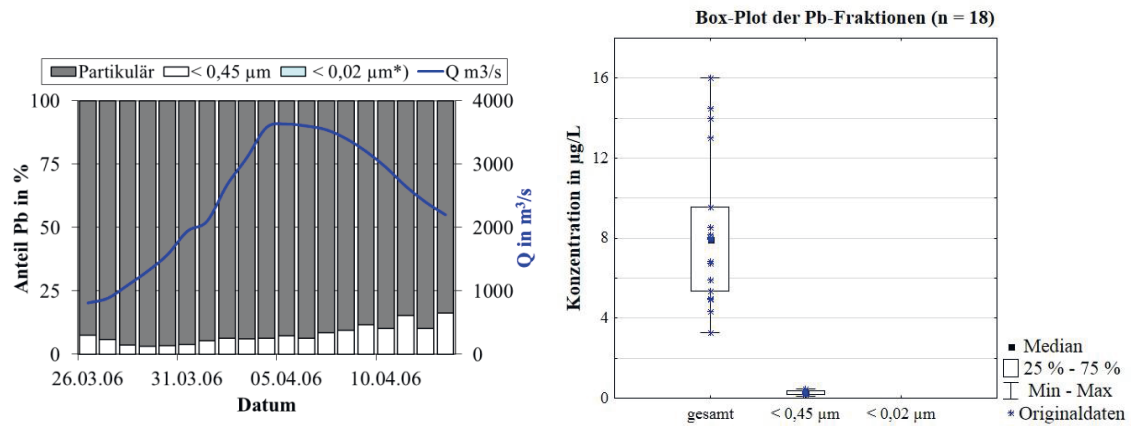


Abb. 10-4 Prozentualer Anteil der Teilfraktionen an der Gesamtkonzentration für Pb (links) und Box-Plots der Pb-Konzentrationen (rechts), *) Anteil Fraktion < 0,02 µm: < 16,3 %

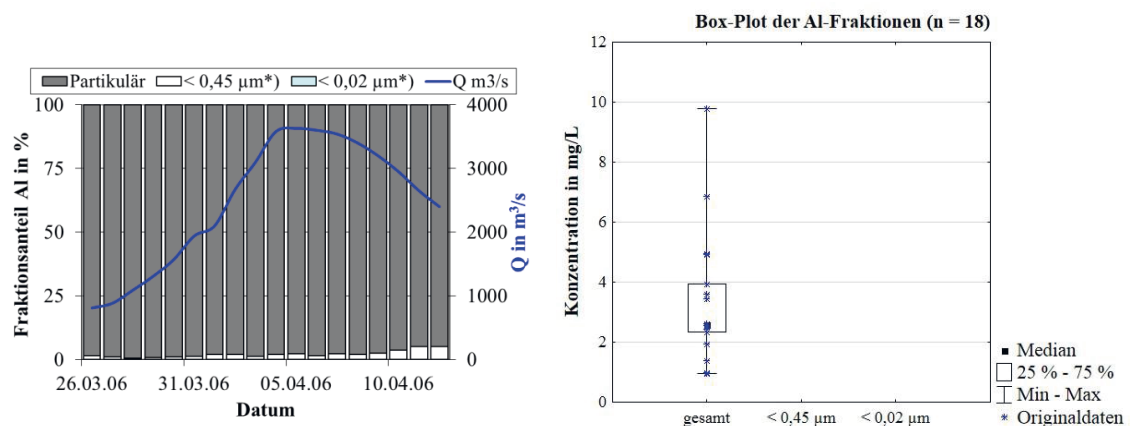


Abb. 10-5 Prozentualer Anteil der Teilfraktionen an der Gesamtkonzentration für Al (links) und Box-Plots der Al-Konzentrationen (rechts), *) Anteil Fraktion < 0,45 µm bzw. < 0,02 µm: < 10,3 %

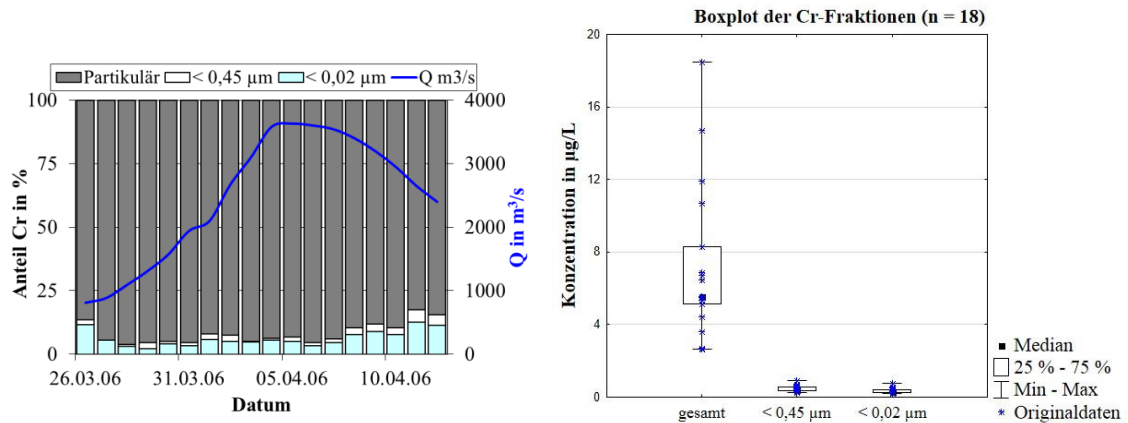


Abb. 10-6 Prozentualer Anteil der Teilfraktionen an der Gesamtkonzentration für Cr (links) und Box-Plots der Cr-Konzentrationen (rechts)

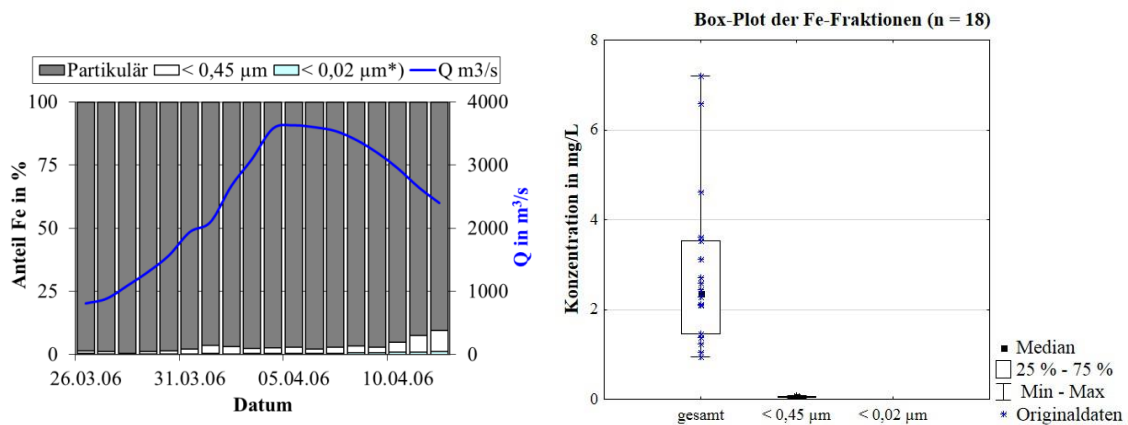


Abb. 10-7 Prozentualer Anteil der Teilfraktionen an der Gesamtkonzentration für Fe (links) und Box-Plots der Fe-Konzentrationen (rechts), *) Anteil Fraktion < 0,02 µm: < 1,1 %

10.6 Entwicklung der Konzentration weiterer Metalle in der Reihenfolge der Anordnung nach Tab. 6-1

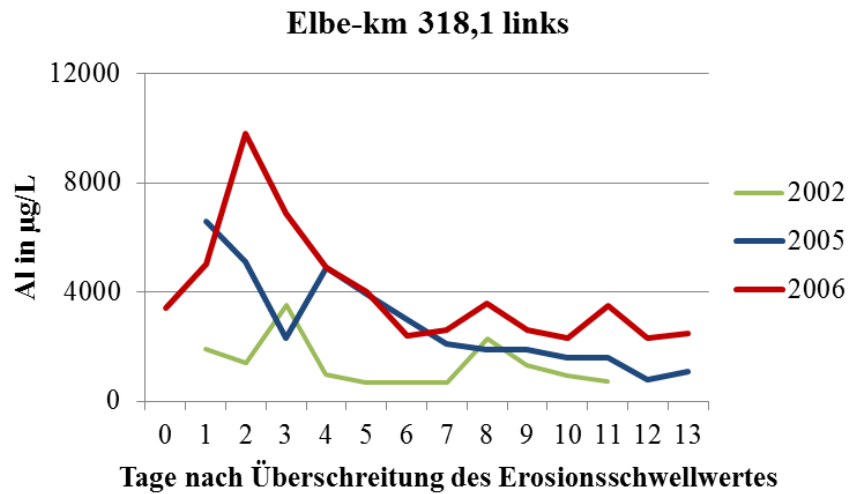


Abb. 10-8 Änderung der Aluminium-Konzentration (Al) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von 800 m³/s

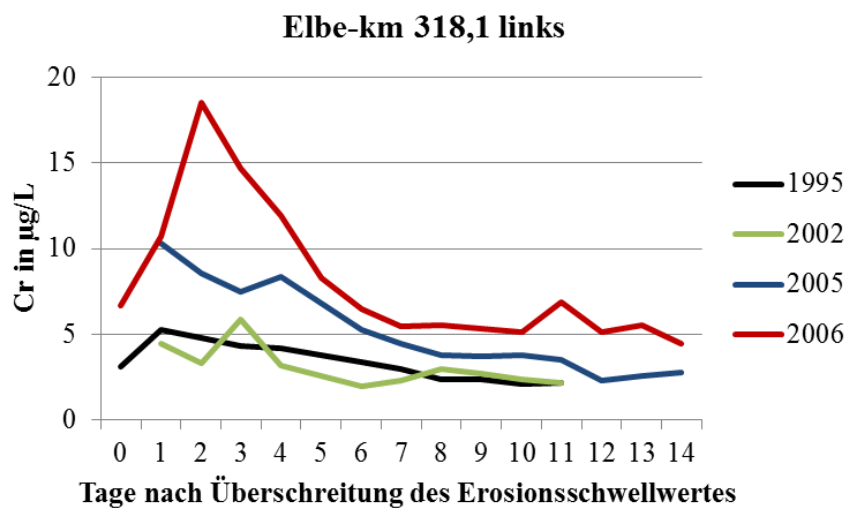


Abb. 10-9 Änderung der Chrom-Konzentration (Cr) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von 800 m³/s

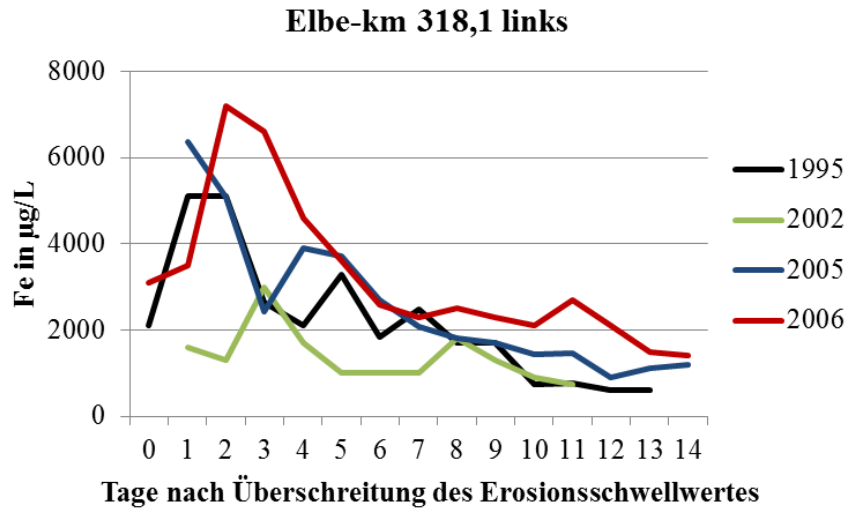


Abb. 10-10 Änderung der Eisen-Konzentration (Fe) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von 800 m³/s

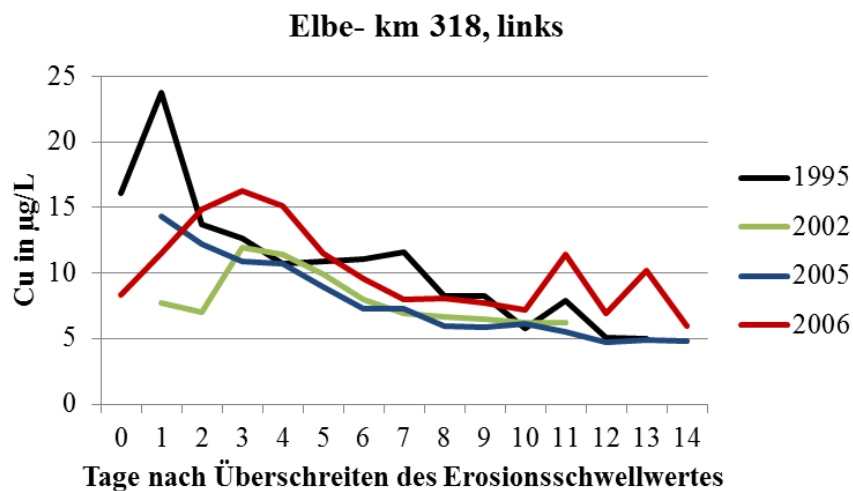


Abb. 10-11 Änderung der Kupfer-Konzentration (Cu) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von 800 m³/s

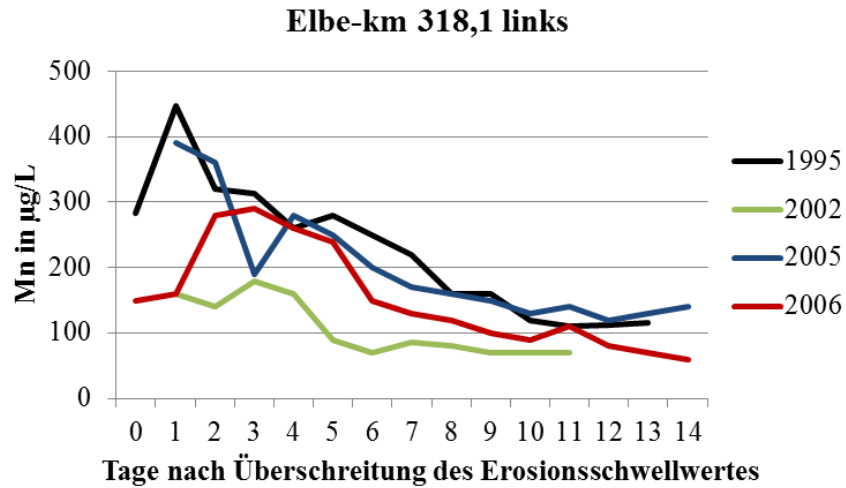


Abb. 10-12 Änderung der Mangan-Konzentration (Mn) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von 800 m³/s

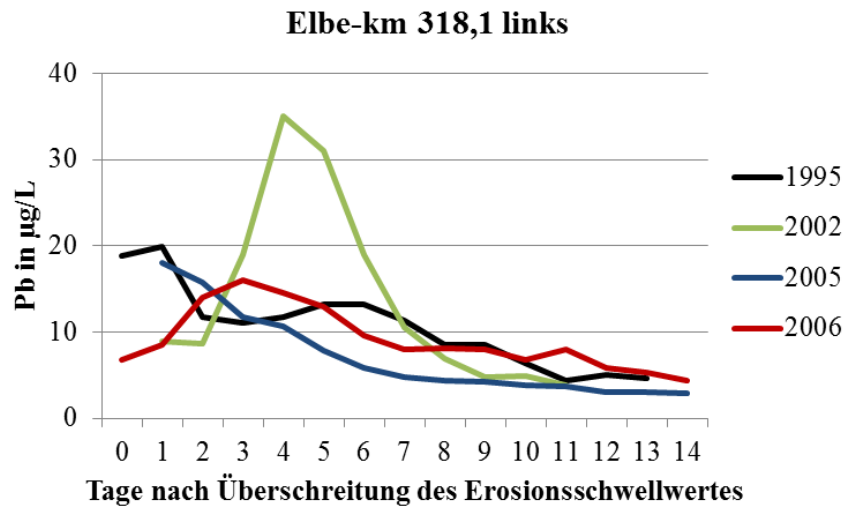


Abb. 10-13 Änderung der Pb-Konzentration (Pb) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von 800 m³/s

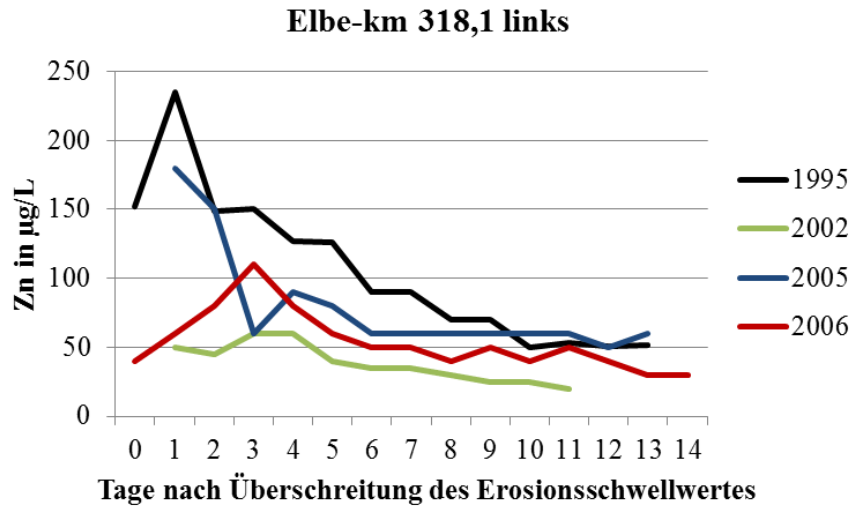


Abb. 10-14 Änderung der Zink-Konzentration (Zn) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von $800 \text{ m}^3/\text{s}$

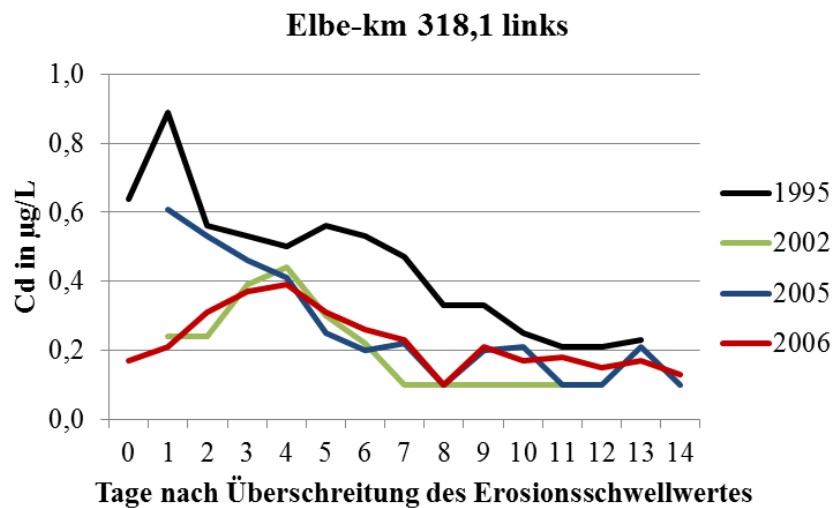


Abb. 10-15 Änderung der Cadmium-Konzentration (Cd) bei Hochwasser nach Überschreitung des Erosionsschwellwertes von $800 \text{ m}^3/\text{s}$, keine Angaben für Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze ($< 0,2 \text{ µg/L}$)

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei Prof. Dr. Jürgen W. Einax für die Betreuung des Themas, den fachlichen Rat und sein anhaltendes Interesse an der Fertigstellung der Arbeit bedanken. Prof. Dr. Georg Büchel danke ich für die Bereitschaft zur Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Helmut Guhr, mein früherer Chef, hat mir durch seine langjährigen Erfahrungen nachhaltige Einblicke in Stofftransport- und -umsatzprozesse der Elbe vermittelt. Ihm danke ich besonders für seine ständige Bereitschaft zur Diskussion über die Arbeit betreffende Fragestellungen.

Die Arbeit entstand im Department Fließgewässerökologie des Helmholtz-Zentrums für Umweltforschung – UFZ. Dessen Leiter, Prof. Dr. Markus Weitere, danke ich besonders für die Gewährung der Freiräume bei der Fertigstellung der Arbeit.

In diese Arbeit sind Ergebnisse vieler Hochwasseruntersuchungen eingegangen, die ohne die Beteiligung zahlreicher Kolleginnen und Kollegen an der Probennahme und nachfolgenden Analyse der Proben im Labor nicht möglich gewesen wären.

Hochwasserereignisse setzen in der Regel an Wochenenden oder Feiertagen ein. Ohne die Mitwirkung hier nicht im Einzelnen genannter Studentinnen/Studenten und Kolleginnen/Kollegen an der Probennahme wäre die Umsetzung der gewählten Messstrategie nicht möglich gewesen. An dieser Stelle möchte ich besonders die Unterstützung durch Hans-Joachim Dahlke aus dem Department Fließgewässerökologie, die Kollegen der Lysimeterstation Falkenberg des Departments Bodenphysik und Frank Krüger von der Firma ELANA Boden Wasser Monitoring hervorheben.

Für die Entnahme und Bereitstellung der Sedimentproben aus einem Buhnenfeld der Elbe und die Durchführung der Untersuchungen zur Erosionsstabilität der Sedimente danke ich den Kollegen der Versuchsanstalt für Wasserbau des Instituts für Wasser- und Umweltsystemmodellierung – IWS der Universität Stuttgart und ihrem damaligen Leiter Prof. Dr. Bernhard Westrich.

Die Bestimmung der Metallgehalte der Sedimente wurde im Department Analytik des UFZ in Leipzig vorgenommen. Frau Jutta Fröhlich und Dr. Peter Morgenstern danke ich für die Bereitschaft zur Übernahme der Untersuchungen, die angenehme Kooperation und stets umgehende Bearbeitung der Proben.

Für die Durchführung der Wasseruntersuchungen geht ein herzlicher Dank an alle Kolleginnen der Zentralen Gewässeranalytik am Standort Magdeburg und dessen Leiter PD Dr. Wolf von Tümpling.

Der Erfolg jeder Probennahme lebt von ihrer Vorbereitung. Das Anlegen der Proben im Laborinformationssystem der Zentralen Gewässeranalytik und das Drucken der entsprechenden Etiketten stellt dabei eine erste, nicht zu unterschätzende Hürde dar. Hierbei war mir besonders Frau Margarete Tibke eine große Hilfe.

Für fachliche Diskussionen und organisatorische Tips zur Arbeit danke ich weiterhin Dr. Olaf Büttner, PD Dr. Bertram Böhrer, Burkhard Kuehn und Frau Stefanie Metzig. Die wertvollen Tips und Diskussionen nach dem Korrekturlesen der Arbeit von Dr. Katrin Wendt-Potthoff und PD Dr. Wolf von Tümpling weiß ich zu schätzen.

Abschließend bedanke ich mich bei allen, die mich durch ihr fortwährendes Interesse an der Arbeit und gelegentliche Nachfragen bewogen haben, die Arbeit zu Ende zu schreiben und einzureichen.

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Magdeburg, 22.05.2014

Martina Baborowski